

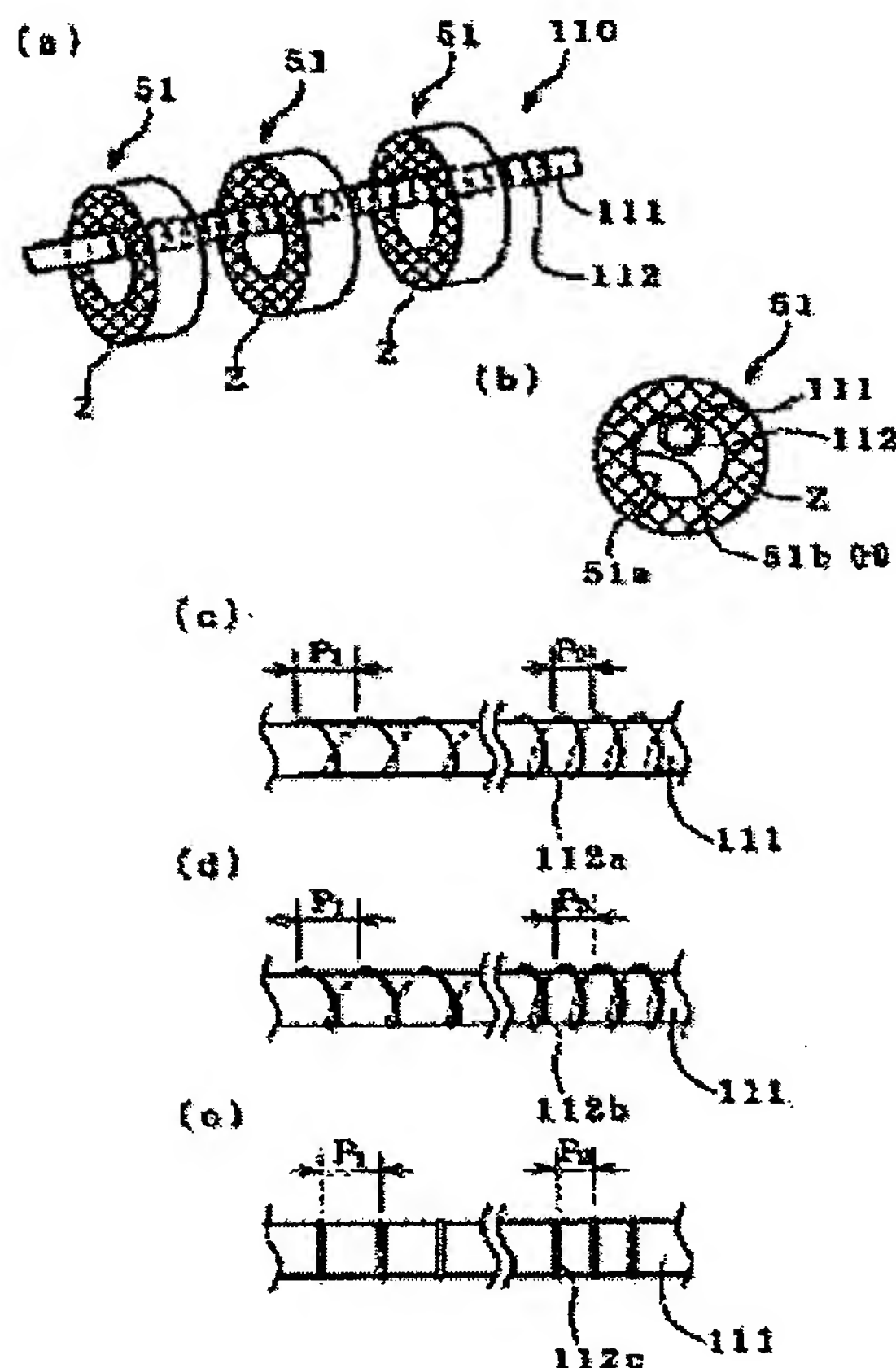
# MANUFACTURING METHOD OF METAL MEMBER HAVING COATING FILM

**Publication number:** JP2002105655  
**Publication date:** 2002-04-10  
**Inventor:** UCHIGAKI TOMOYOSHI  
**Applicant:** ISHIZUKA GLASS  
**Classification:**  
- international: C23C18/12; C23C18/00; (IPC1-7): C23C18/12  
- European:  
**Application number:** JP20000304675 20001004  
**Priority number(s):** JP20000304675 20001004

Report a data error here

## Abstract of JP2002105655

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of a metal member having a coating film in which peeling and cracking of the coating film caused by contact with other articles on an end face, a peripheral edge surface, etc., of the metal member (a magnet material) are less liable to occur, and the coating film can be thinned in a drying and/or baking process after coating a treatment agent of the metal member of Fe rare earth magnet, etc. **SOLUTION:** For example, a cylindrical work member 51 is held by a holder 110 and dried and/or baked with either surface of surfaces except non-contact surfaces Z (both end faces) determined according to the mode of the work member 51 as surfaces to be held H. Peeling and cracking of the coating film caused by contact of other articles with the non-contact surfaces Z of the work member 51 are less liable to occur thereby. Thus, when the coating film is thinned by applying the treatment agent for metal consisting of solution containing metal alkoxide to, for example, the magnet member, peeling and cracking of the coating film are less liable to occur, and the magnet member, etc., of higher performance can be obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]As opposed to a processed member by which a processing agent for metal which consists of a metal alkoxide content solution which made an organic solvent distribute an ingredient containing an alkoxide of a metal system element was applied to the whole surface, When this processed member makes a tubed gestalt and the end face and this processed member make a tabular gestalt, the edge surface, When this processed member makes a shaft shape gestalt, while defining a field (henceforth a non-contact side) made non-contact like the end face according to a gestalt of said processed member in the case of maintenance, A manufacturing method of a metallic member with a coating tunic drying and/or calcinating holding one of fields (henceforth a buildup area) in a supporter among fields except said non-contact side of said processed member.

[Claim 2]A manufacturing method of the metallic member with a coating tunic according to claim 1 with which said supporter contacts in punctiform or edge shape to said buildup area.

[Claim 3]A manufacturing method of the metallic member with a coating tunic according to claim 1 or 2 to which said supporter contacts said buildup area with gravity to which at least some things act on said processed member.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of a metallic member with a coating tunic.

[0002]

[Description of the Prior Art]A recent-years and Nd-Fe-B system magnet material or a Sm-Fe-N system magnet material, The highly efficient rare earth permanent magnet material which uses Fe as the main ingredients is developed, and since especially a Nd-Fe-B system magnet material has outstanding magnetic properties, it is widely used for various electric appliances, the motor for cars, or the voice coil motor for computers. A Nd-Fe-B system magnet material is divided roughly into three kinds, a sintered magnet, a hot-working magnet, and a bond magnet (resin bond magnet), by the process. Among these, a bond magnet grinds the quenching thin band which carries out the alloy content of the specified quantity by combination / dissolution back, it makes carry out the rapid solidification of the molten metal by the single rolling method etc., and is obtained, makes raw material magnet powder, fabricates the powder with resin binders, such as an epoxy resin or Nylon, and uses it as the magnet of desired shape.

[0003]By the way, since the above Fe system rare earth magnet materials are using Fe as the main ingredients and also comparatively many activity rare earth elements are included chemically, under the environment which humidity and temperature specifically tend to go up depending on an operating environment, corrosion may pose a problem. Generally, in order to secure stable magnetic properties, Fe system rare earth magnet material, Presentation adjustment is carried out in many cases so that a rare earth component more superfluous than the stoichiometric ratio of the intermetallic compound (for example, it is 2-14-plane 1) which forms a magnetic phase may be contained, and the superfluous rare earth component serves as a rare earth rich phase, and serves as a form which forms polyphase structure with a

magnetic phase. In such a case, the local cell reaction between unusual appearances is also related, and it can be said that corrosion is in the situation which advances easilier. use any -- if such corrosion advances, it not only leads to the performance degradation of electronic equipment itself, such as a motor which uses this Fe system rare earth permanent magnet as a magnetization medium, but it will become difficult to avoid having an adverse effect on a peripheral circuit etc. by scattering of a corrosion reaction thing.

[0004]Thus, Fe system metallic members including Fe system rare earth permanent magnet, for example generally, When a metallic member makes a tubed gestalt, a metallic member makes a tabular gestalt in the end face and a metallic member makes a shaft shape gestalt again in the edge surface, what chemical activity tends (oxidization corrosion reaction) to oxidize highly in the end face is known. Then, it is used conventionally, performing various corrosion prevention coating treatment, such as electropainting, dip coating (dip paint), spray painting, and a nickel plate, to Fe system metallic members, such as Fe system rare earth permanent magnet.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]and -- especially -- the case of a magnet material -- the coating thickness of corrosion prevention coating -- thick -- becoming (for example, not less than 30 micrometers) -- in order to make coating thickness thin since there is a possibility of checking magnetic properties, and to plan improved efficiency (for example, 10 micrometers or less), the device of a coating method or a processing agent is being made. However, in the desiccation after processing agent application, and/or a baking process by such thin film-ization of a coating tunic, if other things contact the end face of a metallic member (magnet material), an edge surface, etc. -- the shock in the case of contact -- rubbing -- it becomes easy to produce exfoliation and a crack on the coating tunic of a metallic member with a coating tunic (magnet material).

[0006]In the desiccation after the processing agent application of metallic members, such as Fe system rare earth permanent magnet, and/or a baking process the technical problem of this invention, It is in providing the manufacturing method of the metallic member with a coating tunic which can make hard to produce the exfoliation and the crack of a coating tunic by other things contacting the end face of a metallic member (magnet material), an edge surface, etc., and can attain thin film-ization of a coating tunic.

[0007]

[Means for Solving the Problem and its Function and Effect]In order to solve an aforementioned problem, a manufacturing method of a metallic member with a coating tunic of this invention, As opposed to a processed member by which a processing agent for metal which consists of a metal alkoxide content solution which made an organic solvent distribute an ingredient containing an alkoxide of a metal system element was applied to the whole



surface, When this processed member makes a tubed gestalt and the end face and this processed member make a tabular gestalt, the edge surface, When this processed member makes a shaft shape gestalt, while defining a field (henceforth a non-contact side) made non-contact like the end face according to a gestalt of said processed member in the case of maintenance, It dries and/or calcinates, holding one of fields (henceforth a buildup area) in a supporter among fields except said non-contact side of said processed member.

[0008]According to above-mentioned this invention, they are dried and/or calcinated by making one of fields into a buildup area among fields except a non-contact side defined according to a gestalt of a processed member, for example, processed members, such as tubed, tabular, and rod form, holding in a supporter. It becomes difficult to produce exfoliation and a crack of a coating tunic by other things contacting non-contact sides (the end face, an edge surface, etc.) of a processed member by this. Therefore, when applying a processing agent for metal which consists of a metal alkoxide content solution, for example to a magnet member etc. and attaining thin film-ization of a coating tunic, it is hard to produce exfoliation and a crack of a coating tunic, and a more highly efficient magnet member etc. can be obtained.

[0009]And it is desirable to have faced to hold a buildup area and for a supporter to be in contact with punctiform or edge shape in a buildup area by a supporter. For example, to a buildup area by which magnetization etc. are made, when attaining thin film-ization of a coating tunic, a contact surface product can be stopped small. If it is made for at least some things to contact a buildup area with gravity which acts on a processed member, the supporter can hold a buildup area so that it may support from a lower part, and has an advantage which can simplify structure of a supporter.

[0010]Can mention a processing agent for magnetic materials here as an example of representation of a processing agent for metal used for this invention, and this processing agent for magnetic materials, It is used in a form applied to the surface of a metal system magnetic material which an element with the highest content of a magnetic phase is Fe, and contains rare earth, It is constituted as a metal alkoxide content solution which made an organic solvent distribute an ingredient containing an alkoxide (Si and B are hereafter included in a concept of a metal system element in :, however this specification which are called a metal alkoxide) of a metal system element. The third components, such as paints, may be included in a metal alkoxide content solution in addition to a metal alkoxide.

[0011]As a metal system magnetic material which an element with the highest content of a magnetic phase is Fe, and contains rare earth, What has the highest weight content can mention permanent magnet materials which are either Nd, Pr and Sm among rare earth elements to contain, and, specifically, it is a Nd-Fe-B system magnet material (a bond magnet or a sintered magnet: although Nd is a subject, a rare earth component). Or a part may be replaced by other rare earth elements, such as Dy and Pr, a Sm-Fe-N system magnet material

(mainly bond magnet) can be illustrated. Except a permanent magnet material, a Tb-Fe system super magnetostriction material used for a sonicator or an actuator can be illustrated.

[0012]If the above processing agents for magnetic materials which consist of a metal alkoxide content solution are processed to this metal system magnetic material, A coating tunic of a constituent (organic-inorganic hybrid) which an organic component originating in a metallic oxide or an alkoxide composite-ized to this is formed in the magnetic material surface uniformly and simple. And these metallic oxides or a constituent can give a characteristic function to a magnetic material.

[0013]Since the above metal system magnetic materials moreover contain rare earth by using Fe as the main ingredients, they tend to receive corrosion, but specifically, the chemical stability of a metallic oxide contained on a coating tunic can give very good corrosion resistance and rust prevention to a magnetic material also with a thin film. Since electropainting, a nickel plate, etc. become less indispensable [ conditioning or grasping by an easy jig like electropainting ] since it differs and is not fundamentally accompanied by electrochemistry processing, and it does not energize even when using a jig temporarily, a simple thing is employable. As a result, processing can not only be simple, but a factor which makes a coating tunic produce a deficit etc. can decrease substantially, and it can form a quality coating tunic very efficiently. The metal alkoxide content solution can adjust descriptions, such as the viscosity of liquid, and mobility, freely, without changing a lot a content ratio of a film formation ingredient contained by controlling advance of chemical reactions (for example, hydrolysis and a polycondensation reaction of an alkoxide), such as a sol gel reaction mentioned later. Therefore, since membranelle thickness can also form easily a coating tunic with coating weight of liquid to a magnetic material which is a processed member and by extension, easy film thickness adjusting, and small dispersion by adjustment of the shape of the acidity or alkalinity, For example, a size of a magnetic gap can be small, or also when a demand to gap dimension accuracy etc. is severe, it can respond enough.

[0014]Formation of the above-mentioned coating tunic can also give shock resistance and abrasion resistance to a magnetic material. Thereby, handling nature at the time of building a magnetic material (for example, bond magnet) after film formation into electronic equipment, such as a motor, can be improved. Water repellence originating in a composite-ized organic component can also give protection against dust/antifouling property to an effect which prevents thru/or controls contact with moisture in the magnetic material surface, and a magnetic material. Although it becomes possible to control formation of a core which advances corrosion reaction of a magnetic material by the antifouling operation, this brings about indirect improvement in corrosion resistance to a magnetic material. A malfunction etc. can be made hard to also attain an effect of preventing contamination carrying in at the time of including a member which consists of this magnetic material by reducing adhesion of dust etc. in

electronic equipment etc., for example, to produce in precision mechanical equipments for computers etc., etc.

[0015]Can mention a magnetic member with a coating tunic as an example of representation of a metallic member with a coating tunic, and this magnetic member with a coating tunic, It is a metal system element ingredient (however, in this specification.) of a cation state to the surface of a magnetic member which an element with the highest content of a magnetic phase is Fe, and contains rare earth. a concept of a metal system element -- Si and B -- including -- a coating tunic of the shape of amorphous [ containing oxygen and organic carbon of an anion state ] is formed.

[0016]The above-mentioned coating tunic can be formed with a treating solution which used the above-mentioned metal alkoxide, and it is surmised that it has organic-inorganic hybrid structure as above-mentioned. Since it is amorphous-like [ such an organic-inorganic hybrid structure ], it is difficult to identify correctly with an atom level, but. It is possible that structure in which organic molecules which constitute an organic component at least, and an inorganic atom group like a metallic oxide who has arisen by hydrolysis of an alkoxide became intricate is presented. In this case, even if it exists [ whether a metallic element component exists in a metal simple substance, and ], it is little, and most will exist in the state of the cation which participated in formation of an oxide etc. (state with a positive valence). Oxygen exists in the state of a state which oxidized metal, i.e., an anion. When a tunic is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), in this specification, I think that an element in which a chemical shift is observed at a side which shows a positive valence exists in the state of a cation, and think on them that an element in which a chemical shift is observed at a side which shows a negative valence conversely exists in the state of an anion. "The shape of amorphous" means that it is in the state where a diffraction peak which a halo pattern was observed and reflected a specific crystal structure is not observed, when it analyzes by an X-ray diffractometer method. However, when inorganic matter of a crystalline substance or organic-materials particles are mixed intentionally or unescapable into a coating tunic, a diffraction peak from the particle removes. That is, a substrate which serves as a subject of a tunic should just be amorphous [-like ].

[0017]a carbon ingredient -- organicity -- it is thought that a molecular remains gestalt is presented, even if it exists [ whether what exists in the state of simple substances, such as amorphous carbon, graphite or a diamond, exists, and ], it comes out in very small quantities, and is, and it is thought that most exists in a form (organic carbon) in which a certain organic combination was formed. although a carbon atom's in this case existence gestalt is variously boiled according to that connection form and changes, it includes organic integrated states which originate, for example in chain formed parts of an alkoxide, such as  $\text{CH}_3^-$  or  $\text{CH}_2^-$ , not a little. It can check, when whether such an integrated state is included measures a



carbonaceous chemical shift in above XPS.

[0018]A metal system magnetic material can be used as a bond magnet member which carried out resin bond of the metal system permanent magnet powder, for example, and a processing agent for metal used for this invention can be used for the improvement in corrosion resistance, being able to apply to the surface of a bond magnet member. And in order to obtain a coating tunic, desiccation and/or calcination are performed after applying a processing agent.

[0019]Next, the aforementioned treating solution for magnetic materials can be used as sol-like constituent liquid obtained by hydrolysis of a metal system alkoxide. That is, a coating tunic is formed by what is called a sol gel process. According to this, it is possible to form a coating tunic of uniform thickness very simple, and also when a processed magnetic material is powdered, it is possible to form uniform coating of thickness irrespective of particle diameter of each particle. In this case, a coating tunic turns into a gel composition tunic based on that sol-like constituent. An oxide of a metallic element and/or Si will contain in a sol-like constituent which was made to hydrolyze such an alkoxide and was prepared, and an organic matter (carbon ingredient) which originates in an alkoxide further will remain in it. Therefore, an oxide and an organic matter contain also in a gel composition based on that sol-like constituent, and this oxide gives high corrosion resistance to a processed member slack magnetic material. when it applies to especially a bond magnet with a residual organic matter, conformity (compatibility) with a resin part contained in a bond magnet improves, the adhesion of a tunic can be boiled markedly, and can be improved, and it becomes one factor which can give corrosion resistance sufficient also with a thin film as a result etc.

[0020]A metal alkoxide is expressed with general formula:  $M-(OR)_x$ , for example, and, in M, metal system ingredient and  $-(OR)_x$  expresses an alkoxide component. It is preferred to use metal in which an oxide formed on the surface of a magnetic material becomes stable as the metal system ingredient. As such a metal system element, what is chosen from one sort of a transition metal besides Si, B, aluminum, and Mg or two sorts or more is employable, for example. If a metal alkoxide containing such a metal system ingredient is used, corrosion resistance, rust prevention or shock resistance, and abrasion resistance of a magnetic material (magnetic member) will improve much more notably. Among these, in a viewpoint which raises corrosion resistance and rust prevention, a more desirable ingredient is a kind chosen from Si, B, aluminum, Mg, Ti, and Zr, or two sorts or more. Especially, Si is most excellent as an alkoxide component, if the stability of an oxide to generate, the stability of a sol-like constituent, etc. are taken into consideration. As an alkoxide using Si, a tetraethoxysilane ( $Si(OC_2H_5)_4$ ) etc. can be used, for example.

[0021]On the other hand, as an alkoxide component of a metal alkoxide, an organic alkoxide component expressed with general formula:  $-(OC_nH_m)_l$  can be used, for example. In this case,



it is good to replace by hydrogen (H) ingredient combined especially with carbon, and for a halogen ingredient, especially a fluorine component to contain. It is also possible to use what a fluorine component has combined with metal directly. Thus, if a fluorine component contains in a metal alkoxide, fluoride will be contained in a constituent composite-ized to a metallic oxide formed in the magnetic material (magnetic member) surface, and water repellence given to a magnetic material (magnetic member) will improve remarkably. As an organic alkoxide component expressed with the above-mentioned general formula, what comprises a hydrocarbon group of saturation of  $n=0-8$ ,  $m=1-20$ , and  $l=1-6$  and an unsaturation can be adopted, for example, and any may be sufficient as shape, such as a chain and annular. It is also possible for it not to be limited to the above-mentioned general formula in particular, either, and to use a hydroxyl group. In a metal alkoxide, functional groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a vinyl group, an acrylic group, a phenyl group, an isocyanate group, and an methacrylic group, may exist or two or more live together independently, and it is good also as an alkoxide of polyhydric alcohol. Namely, as for an atom and an atom group who are combined with a chain of an alkoxide, not only hydrogen but a halogen, above various functional groups, etc. may be contained.

[0022]In order to consider it as dispersion liquid having contained at least one or more kinds of above metal alkoxides, it is possible to use an alcohol system, an ether system, an ester system, a phenol system, etc. as an organic solvent, and it is good also as these mixed solvents. Since alcohol is a low-boiling point comparatively especially, a drying process is provided with an advantage which can be performed in a short time. As such alcohol, methanol, ethanol, propanol, butanol, etc. can be used, for example.

[0023]When making sol-like constituent liquid, it is preferred to carry out loadings of an alkoxide for loadings of a solvent to about 2 to 40% of the weight 25 to 98% of the weight. Since an alkoxide may become that it distributes and/or is hard to dissolve uniformly when loadings of a solvent are less than 25 % of the weight, a hydrolysis reaction of an alkoxide becomes difficult to occur and a gel composition may become unstable. When loadings of a solvent exceed 98 % of the weight, a case where a drying process which evaporates a solvent takes a long time is \*\*. On the other hand, when loadings of an alkoxide are less than 2 % of the weight, the corrosion resistance grant effect may fall, for example, and conformity to resinous principles, such as a bond magnet by an organic component of an alkoxide, may also fall. If loadings of an alkoxide exceed 40 % of the weight, dispersibility to a solvent of an alkoxide and/or solubility may fall, and a gel composition may become unstable.

[0024]It is also possible to include a charge of a repellent containing fluoride in a metal alkoxide content solution at least (naturally this charge of a repellent is incorporated into a coating tunic). Thus, if a processing agent for magnetic materials in which a charge of a repellent containing fluoride was included is processed to a magnetic material, it is possible to

reduce surface energy of this magnetic material remarkably, and to give high water repellence. Therefore, it becomes possible to reduce adhesion of moisture by dew condensation which can protect against dust to a magnetic material, and can give antifouling property, and can serve as a core of corrosion reaction, and dirt as much as possible, and the corrosion resistance of a magnetic material improves further. As a charge of a repellent containing fluoride, organic fluorine compounds, such as polytetrafluoroethylene and a fluoridation pitch (fluorination graphite), can be used, for example.

[0025]Although a charge of a repellent containing fluoride was added in a metal alkoxide content solution as a purpose of grants, such as water repellence, as mentioned above, other than this -- being also alike -- various thermoplastics or thermosetting resin (rubber or an elastomer is included above) -- one sort -- or two or more sorts also being able to add and, For example, a resinous principle chosen from one sort of PVA, styrene resin, silicone resin, an epoxy resin, urethane resin, and an acrylic resin or two sorts or more can be added (these are also incorporated into a coating tunic). It is possible to give high water repellence to a magnetic material like the above-mentioned charge of a repellent also in this case. Although a charge of these repellents and/or a resinous principle can be contained in a metal alkoxide content solution in solution states melted in a solvent, or a colloidal state, it is simple to contain an impalpable powder-like thing by a colloidal state especially. In that case, below submicron, for example, when being referred to as about 0.01-0.8 micrometer raises a charge of a repellent within the dispersibility of impalpable powder to a metal alkoxide content solution, and a tunic after processing, and/or the dispersibility of a resinous principle as for impalpable powder particle diameter, it is convenient.

[0026]Next, thickness of a coating tunic is preferably good to be referred to [ of 50 micrometers or less ] as 20 micrometers or less. When thickness exceeds 50 micrometers, relative content of a magnetic phase decreases and Magnetic properties, For example, when restrictions on a size -- cause a fall of a residual magnetic flux density ( $B_r$ ) and a maximum energy product ( $(BH)_{max}$ ) in the case of a permanent magnet, or a size of a magnetic gap is restricted -- exist, there is a case where it becomes impossible to be unable to respond to this. It is, also when it becomes impossible to secure the shock resistance of the coating tunic itself, etc. The above-mentioned thickness can be taken as with a submicron size [ below 1 micrometer ] thickness depending on 10 micrometers or less and the purpose still more preferably. If the aforementioned sol gel process is adopted in order to form such a thin film, it is possible to form a tunic of homogeneity and thin thickness simple. However, when making improvement in corrosion resistance into a key objective, about at least 1 micrometer of thickness is good to be secured.

[0027]Viscosity of a metal alkoxide content solution which constitutes a treating solution for magnetic materials is good to carry out below  $10^3$  cps. Since it may become difficult to form a

uniform coating film if  $10^3$  cps is exceeded, and also thickness becomes thick too much, it may become difficult to form a coating film of thickness of 50 micrometers or less, for example. Therefore, it is good to choose a solvent suitably, for example, to use ethanol, propanol, butanol, etc. In this case, it is good to use as a solvent a thing which does not make a magnetic material complex-ize if possible. sol in case it is good to use about 0.01-1.0 mol/l and it immerses loadings to a solvent of a metal alkoxide -- it is good to set up temperature of liquid suitably in about room temperature -30 \*\*.

[0028]As for a hydrolysis catalyst in the above-mentioned sol gel process, although it is also possible to use which catalyst of acid or an alkali system, it is preferred to use especially an alkaline catalyst. Especially when using an acid system catalyst, what does not contain a chlorine component as much as possible is preferred, and can use an aqueous ammonia solution etc. as an alkaline catalyst. When a thing containing a chlorine component is used as an acid system catalyst, this chlorine component contained in a coating tunic promotes rapidly oxidation reaction of a magnetic material which makes Fe a subject. That is, in a coating film formed in a magnetic material, for example, a chlorine component does not exist if possible, it is good to use less than 0.1wt% and desirable infinite content near zero at least. When it raises character, such as the above corrosion resistance, that not less than 50% of a metal alkoxide is hydrolyzed, it is preferred.

[0029]Alcohol amines, such as triethanolamine and diethanolamine, etc. can be used as stabilizer. Cooking temperature in a drying process after applying a processing agent on the other hand is good low temperature and for 40-300 \*\* 40-400 \*\* to be specifically about 100-250 \*\* most preferably. In this case, in a coating film, an organic component originating in an alkoxide remains easily, and it becomes possible to give water repellence much more effectively to a magnetic material.

[0030]Coating to a magnetic member which has a stoma is also possible, and corrosion resistance and rust prevention are effectively demonstrated to crevice corrosion of a stoma, etc. In this case, it is a technique also with processing agent osmosis in a stoma by supersonic vibration, and effective also performing being decompression impregnated etc. in addition to simple dip coating. On the other hand, a method of pressing a processing agent for magnetic materials fit in a stoma by application of pressure is also possible, and once performing decompression impregnation treatment, it may be made to perform being application-of-pressure impregnated.

[0031]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, the manufacturing method of the bond magnet with a coating tunic which is one example of this invention is explained. First, the alloy content of the specified quantity is blended and then the alloy content is dissolved in predetermined atmosphere, such as an inert gas atmosphere or a vacuum atmosphere. The alloy content



blended may blend each ingredient independently, or may blend it in the form of hardeners, such as Nd-Fe alloy and ferroboration, or any may be sufficient as it. The dissolution can use publicly known dissolving methods, such as the high-frequency-induction dissolution and arc melting, for example.

[0032]Next, as shown in drawing 1 (a), the quenching thin band of the shape of a thin band thru/or the shape of a flake is manufactured by carrying out the rapid solidification of the molten metal. The inert gas atmosphere of argon etc. is used, and the atmosphere of quenching begins the single rolling method (it is a method shown in drawing 1 (a)) as the method of quenching, and can apply various methods, such as the congruence rolling method, the Sprat quenching method, a centrifugal quenching method, and a gas atomizing method. The cooling efficiency of a molten metal is high, and adjustment of the cooling rate by roll peripheral speed is easy for especially the single rolling method, and suitable for it for mass-producing a homogeneous and highly efficient quenching thin band. [ among these ] In this case, when making roll peripheral speed into a second in 10-30 m /desirably 5-35 m/second obtains the quenching thin band which has a detailed and uniform crystal grain and was excellent in magnetic properties, it is desirable.

[0033]By the publicly known grinding method of using a stamp mill, a feather mill, a disc mill, etc., the obtained quenching thin band is ground so that it may become the above-mentioned mean particle diameter, and let it be the powder for bond magnets. As shown in drawing 1 (b), after carrying out coarse grinding, two steps (or multi stage story beyond it) pulverized further may grind. The particle size regulation of the powder after grinding is suitably carried out by a mesh etc., and it is desirable to carry out grain refining.

[0034]Here, the grinding front stirrup can heat-treat after grinding the quenching thin band obtained by the above-mentioned rapid solidification in a 400-1000 \*\* temperature requirement. The thin band immediately after quenching may produce an amorphous part, for example into the portion of cooling rates, such as near a contact portion with a quenching roll, which becomes large especially. This amorphous part is soft magnetism and may cause coercive force, the square shape nature of a demagnetization curve, the fall of an energy product, etc. Then, by performing the above-mentioned heat treatment to a quenching thin band, the above-mentioned amorphous part produced immediately after quenching can be crystallized, and the fall of an energy product, etc. can be prevented. When heat treatment temperature is lower than 400 \*\*, crystallization of the above-mentioned amorphous part does not progress enough, and an above-mentioned effect is not acquired enough. On the other hand, if heat treatment temperature exceeds 1000 \*\*, a crystal grain will grow and become big and rough, and coercive force thru/or an energy product will fall on the contrary. Therefore, heat treatment temperature is set up within the limits of above-mentioned, and is desirably set up within the limits of 600-700 \*\* still more desirably 500-800 \*\*.



[0035]As shown in drawing 2 (a), the powder 10 for bond magnets obtained by the above method is mixed with the resinous principle 11, and the bond magnet 20 is manufactured pressing or by carrying out injection molding. the case where it is based on pressing -- the above-mentioned powder 10 for magnets -- the powdered thermosetting resin 11, such as an epoxy resin, -- the specified quantity -- for example, as it mixes about 1 to 5% of the weight, for example, is shown in drawing 2 (b), Compression molding is carried out, for example with the welding pressure about  $5 - 10 \text{ t/cm}^2$  by press forming by the die 14 and a metallic mold (the numerals 15 are the cores for forming a centrum in a Plastic solid) with the punches 12 and 13, etc. By heating acquired Plastic solid 19 to about prescribed temperature, for example, 80-180 \*\*, after shaping, resin is stiffened and the bond magnet 20 is obtained. Heating for resin curing may be performed during the above-mentioned pressing. According to this method, density of the magnet powder in the bond magnet 20 obtained can be made high, and it is suitable for manufacturing the highly efficient ring magnet for size motors, etc.

[0036]quantity with a little more [ on the other hand / when based on injection molding / first / thermoplastics /, such as Nylon, / 11 ] compression molding to the powder 10 for magnets than a case -- for example, it adds about 10 to 30% of the weight, this is kneaded, and the compound for shaping is produced. And as shown in drawing 2 (c), the bond magnet 20 of desired shape is obtained by carrying out heat softening of this compound, and carrying out injection molding of this to the cavity 25a of the metallic mold 25 using a predetermined making machine. Since the bond magnet 20 obtained by this method has a little low magnet powder density, it depends performance on compression molding, but has an advantage which can manufacture a various and complicated-shaped magnet easily, and can also carry out integral moulding of the required accessories, such as a motor spindle, with the above-mentioned compound. Drawing 2 (d) shows the ring shape bond magnet 20 obtained by each above forming process. Radial magnetization is carried out, for example and this ring like magnet 20 is used as a motor rotor or a stator.

[0037]After setting the above isotropic magnet powder between heat and processing it, anisotropic magnet powder can also be obtained by the method of grinding this. In this case, an anisotropic magnet can be obtained if it is made to carry out orientation shaping of this anisotropic magnet powder in a magnetic field.

[0038]As shown in drawing 3, the bond magnet 20 obtained as mentioned above can form the coat 30a in the surface by applying the processing agent 30 for magnetic materials. Drawing 5 is a flow chart showing an example of the coating process by a sol gel process. First, specified quantity dispersion mixing of the metal alkoxide (this example tetraethyl orthosilicate ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )) of the specified quantity (for example, 0.05 mol) is carried out into ethanol (this example 50 ml) as an organic solvent. Suitably after agitating this mixed liquor (metal alkoxide content solution) Stabilizer. (For example, triethanolamine) is added, a hydrolysis catalyst (this

example 1% $\text{NH}_4\text{OH}$  (4ml) is added further gradually, and the sol-like processing agent 30 is obtained by carrying out predetermined time (for example, 1 hour) churning at a room temperature.

[0039]As a coating method to the bond magnet 20 of the processing agent 30, as shown in drawing 3 (a), the method of carrying out spray spraying besides [ which immerses the bond magnet 20 into the processing agent 30, and pulls up it ] a method, etc. is [ various ] employable, for example. As shown in drawing 3 (b), the way a wall puts the bond magnet 20 in the barrel 31 constituted by \*\*\*\*, and rotates this in the treating solution 30 by motor 32 grade is useful to apply to many bond magnets 20 uniformly at once. Thus, as shown in drawing 3 (c), the processing agent application bond magnet 50 (processed member) with which the coat 30a of the processing agent 30 was applied all over the bond magnet 20 is obtained.

[0040]As shown in drawing 4 (a), it carries out temperature-up desiccation in dryer F1, or after the above-mentioned processing agent application bond magnet 50, for example, makes the amount of residual solvent evaporate to some extent at a room temperature, as shown in drawing 4 (b), it is dried by spraying of hot wind HW. Then, the processing agent application bond magnet 50 is calcinated by heat chamber HC, as shown in drawing 4 (c), and the bond magnet 60 with a coating tunic with which the coating tunic 30b was formed all over the bond magnet 20 is obtained (refer to drawing 4 (d)).

[0041]The coating tunic 30b formed as mentioned above is conjectured to have structure as typically shown, for example in drawing 6 (a) (it does not mean having restrictively a specific structure which shows a molecular formula typically in this figure, and this molecular formula shows). Namely, the inorganic atom group 3 (in this example) like a metallic oxide originating in the metal system ingredient of a metal alkoxide It is thought that it has a hybrid structure in which  $\text{SiO}_2$  or  $\text{ZrO}_2$ , and the organic molecules 2 originating in an alkoxide component (carbon component:  $\text{C}_n\text{H}_m$  etc.) were intermingled. What remains in the state of a metal alkoxide without being hydrolyzed thoroughly may be contained. If such a tunic is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), a metal system ingredient will be detected as a cation constituent by which a chemical shift is observed at the side which mainly shows a positive valence, and oxygen will be detected as an anion constituent by which a chemical shift is observed at the side which shows a negative valence conversely. a carbon ingredient -- organicity -- corresponding to a molecular remains gestalt, forming organic integrated states, such as  $\text{CH}_3^-$  or  $-\text{CH}_2^-$ , can check by XPS analysis. If it analyzes by an X-ray diffractometer method to a tunic, it can check that it is in the amorphous-like state where the diffraction peak which the halo pattern was observed and reflected the specific crystal structure is not observed.

[0042]By forming the above coating tunics 30b, the inorganic atom group 3 plays the role which gives corrosion resistance and rust prevention (or shock resistance and abrasion resistance) to the bond magnet 20. The organic molecules 2 have high compatibility with the resinous principle in the bond magnet 20, and play the role which heightens the adhesion power of a tunic. Depending on the composition of the organic molecules 2, water repellence, and by extension, protection-against-dust nature and antifouling property can also be given. In order to make the organic component 2 remain in the coating tunic 30b, it is desirable to perform heat-treatment temperature at the time of coating by a sol gel process, for example at about 150-250 °C low temperature. This temperature requirement is convenient also at the point of being hard to produce the fall of the magnetic properties of a Nd-Fe-B system magnet.

[0043]Next, in the coating tunic 30b, it is possible to also make a resinous principle composite [distribution and ]-ize. The processing agent 30 in this case can be prepared as follows, for example. That is, dispersion mixing of the specified quantity is carried out for the metal alkoxide (this example tetraethyl orthosilicate ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )) of the specified quantity (for example, 0.05 mol) into ethanol (this example 20 ml) as an organic solvent. After agitating this mixed liquor (metal alkoxide content solution), stabilizer (for example, triethanolamine) is added suitably and a hydrolysis catalyst (this example 1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  4ml) is added further gradually. To the solvent (this example 30 ml of ethylbenzene) of the continuing specified quantity, it is liquefied (unhardened) resin (in this example.) of the specified quantity. After mixing the liquid which blended 1.0 g of silicone resin with a viscosity of 1000 cps in the above-mentioned metal alkoxide content solution, the sol-like processing agent 30 is obtained by carrying out predetermined time (for example, 1 hour) churning at a room temperature.

[0044]Thereby, as shown in drawing 6 (b), the coating tunic 30b by which the resinous principle 5 was distributed and mixed uniformly is obtained. It is possible to be able to reduce the surface energy of the coating tunic 30b, for example, and to give high water repellence by addition of such resin. Therefore, it becomes possible to reduce adhesion of the moisture by the dew condensation which can give protection-against-dust nature and antifouling property to the processed metal 4, and can serve as a core of corrosion reaction, and dirt as much as possible, and the corrosion resistance of the bond magnet 60 with a coating tunic and rust prevention improve further as a result.

[0045]As mentioned above, although the example of this invention was described taking the case of the Nd-Fe-B system bond magnet, the metallic member used as the applied object of this invention is not restricted to this, and can be applied also, for example like metallic members including magnetic materials, such as a Nd-Fe-B system sintered magnet and a Sm-Fe-N system bond magnet. It is possible to raise the corrosion resistance of a metallic member further by this.

[0046]Here, it returns to drawing 4 again and the supporter 100 used by the drying process of



drawing 4 (a) and (b) or the baking process of drawing 4 (c) is explained. In a drying process or a baking process as stated above, If the processing agent application bond magnet 50 has the tendency for the thickness of the coat 30a of the processing agent 30 to become thin in the end face, edge surface, etc. and other things contact these portions in a drying process or a baking process, the shock in the case of contact -- rubbing -- it is easy to produce exfoliation and a crack on the coating tunic 30b of the bond magnet 60 with a coating tunic.

[0047]In the bond magnet 60 with a coating tunic, the part which is easy to produce such exfoliation and a crack on the coating tunic 30b has become settled mostly with the shape of the processing agent application bond magnet 50, as shown in drawing 7 and drawing 8. it is the end face (below partial; that gave meshes of a net in drawing 7 (a) -- the same) of both sides which is easy to produce the above-mentioned exfoliation and a crack when the processing agent application bond magnet 50 is the processing agent application bond magnet 51 of ring shape (tubed) among the coats 30a, and the non-contact side Z in desiccation and/or a baking process turns into a both-ends side. However, the edge E1 of a peripheral face and inner skin and the portion of E2 are included in the non-contact side Z. On the other hand, what is easy to produce exfoliation and a crack in the case of the processing agent application bond magnet 52 of rectangular shape (plate-like) is four peripheral end faces (refer to drawing 7 (b)) which have the width of a board thickness direction, and the non-contact side Z in desiccation and/or a baking process turns into four peripheral end faces. However, the edge E3 of the surface and a rear face and the portion of E4 are included in the non-contact side Z.

[0048]In other shape, the example of the part which is easy to produce exfoliation and a crack on the coating tunic 30b is shown in drawing 8. In the curved tabular processing agent application bond magnet 53 and the rectangle plate-like processing agent application bond magnets 54 and 55 of a hole vacancy, four peripheral end faces (refer to drawing 8 (a) - (c)) which have the width of a board thickness direction turn into the non-contact side Z in desiccation and/or a baking process. In the cylindrical processing agent application bond magnet 56, the end face (refer to drawing 8 (d)) of both sides turns into the non-contact side Z in desiccation and/or a baking process.

[0049]Therefore, in the drying process or baking process of this example, the supporter 100 holding the processing agent application bond magnet 50 is used so that neither exfoliation nor a crack may be produced on the coating tunic 30b of the bond magnet 60 with a coating tunic used as a finished product. Hereafter, the example of the supporter which can be used for this invention method is explained.

[0050]First, the example of the supporter 100 of having been suitable for the processing agent application bond magnet 51 of ring shape is shown in drawing 9 - drawing 12. The first supporter 110 (supporter) shown in drawing 9 equips with the hoop direction member 112 the



peripheral face of the shaft member 111 which can be inserted in the pore 51a of the processing agent application bond magnet 51 of ring shape. And the periphery edge of this hoop direction member 112 contacts the inner skin 51b of the pore 51a as the buildup area H punctiform (or edge shape), and the first supporter 110 holds the processing agent application bond magnet 51 as a processed member by this. At this time, the first supporter 110 does not contact the end face (non-contact side Z) of the both sides of the processing agent application bond magnet 51, but serves as a gestalt which supports the gravity of the processing agent application bond magnet 51 by the hoop direction member 112 in a point of contact with the inner skin 51b in it. As shape of the hoop direction member 112, the male screw 112a, the screw wing 112b, the disk wings 112c, etc. can be used. The first supporter 110 follows a longitudinal direction, and if more than one are put in order and it provides, it can hold many processing agent application bond magnets 51 simultaneously. According to the aperture of the processing agent application bond magnet 51, the path of the shaft member 111 or the hoop direction member 112 is adjusted, and according to the thickness, the hoop direction member 112 can be divided into the portion of the large pitch P1, and the portion of the small pitch P2, and can also be provided. The construction material of the shaft member 111 or the hoop direction member 112 cannot change easily, and a product made from stainless steel, a product made from ceramics, etc. which do not rust easily are used.

[0051]In the second supporter 120 (supporter) shown in drawing 10, the periphery of the shaft member 121 which can be inserted in the pore 51a of the processing agent application bond magnet 51 of ring shape is equipped with the inner surface attaching part 122. The annular solid 122a in which the inner surface attaching part 122 surrounds the outside of the shaft member 121, It comprises the elastic body 122c (a figure three springs) mostly provided in the hoop direction from the annular solid 122a between the lobe 122b of plurality (a figure three pieces) which projects on the diameter direction outside at equal intervals, and the shaft member 121 and the annular solid 122a. And this lobe 122b contacts the inner skin 51b (buildup area H) of the pore 51a punctiform (or edge shape), and the second supporter 120 holds the processing agent application bond magnet 51 by this. It can respond to change of the pore 51a by elasticity of the elastic body 122c. When being set up so that the path of the annular solid 122a may change continuously or gradually to shaft orientations, it is convenient for attachment and detachment of the processing agent application bond magnet 51.

[0052]The third supporter 130 (supporter) shown in drawing 11 has arranged the two shaft members 131 which have the axis of the processing agent application bond magnet 51 and the almost parallel axis of the processing agent application bond magnet 51 of ring shape caudad, and equips the peripheral face of each shaft member 131 with the hoop direction member 132. And the periphery edge of this hoop direction member 132 contacts the peripheral face 51c (buildup area H) of the processing agent application bond magnet 51 punctiform (or edge

shape), and the third supporter 130 holds the processing agent application bond magnet 51 by this. the three shaft members 131 which have arranged mostly third supporter 130' (supporter) shown in drawing 11 (c) and (d) at equal intervals to the hoop direction -- respectively -- independent -- or -- simultaneous -- approach -- it is provided so that alienation is possible. While maintenance of the processing agent application bond magnet 51 is made more certainly, since movement of the processing agent application bond magnet 51 from a drying process to a baking process etc. can perform the three shaft members 131 in the state where it was made to approach simultaneously, it can contribute to reduction of a manufacturing cost. The hoop direction member 132 of drawing 11 can be formed with a male screw, a screw wing, disk wings as well as the hoop direction member 112 of drawing 9, etc.

[0053]The fourth supporter 140 (supporter) shown in drawing 12 is a thing of a type which holds the processing agent application bond magnet 51 of ring shape from the method of the outside. The fourth supporter 140 has the annular part 140a surrounding the outside of the processing agent application bond magnet 51, and the lobe 140b of plurality (a figure three pieces) which projects at equal intervals mostly in a hoop direction from this annular part 140a at the diameter direction inside. And this lobe 140b contacts the peripheral face 51c (buildup area H) punctiform (or edge shape), and the fourth supporter 140 holds the processing agent application bond magnet 51 by this. Two or more processing agent application bond magnets 51 can be simultaneously treated by connecting the end faces of the annular part 140a via the connecting member 140c (a figure connecting shaft) etc.

[0054]Next, the example of the supporter 100 of having been suitable for the plate-like processing agent application bond magnet 52 is shown in drawing 13 - drawing 16. The mountain 151a which continued in the predetermined direction, and the valley 151b form in at least oneth of them the corrugated part 151 which appears by turns at the fifth supporter 150 (supporter) shown in drawing 13. And the tip of the mountain 151a of this corrugated part 151 contacts edge shape at the surface or the rear face 52a of the processing agent application bond magnet 52 as the buildup area H, and the fifth supporter 150 holds the processing agent application bond magnet 51 as a processed member by this. At this time, the fifth supporter 150 does not contact the four edge surfaces Z of the processing agent application bond magnet 52, but serves as a gestalt which supports the gravity of the processing agent application bond magnet 52 by the corrugated part 151 in them in a point of contact with the surface or the rear face 52a. The fifth supporter 150 continues a longitudinal direction or crosswise, and if more than one are put in order and it provides, it can hold many processing agent application bond magnets 52 simultaneously. According to the size of the processing agent application bond magnet 52, the corrugated part 151 can be divided into the portion of the large pitch P1, and the portion of the small pitch P2, and can be provided, and the height of the mountain 151a can also be changed suitably. The construction material of the fifth

supporter 150 cannot change easily, and a product made from stainless steel, a product made from ceramics, etc. which do not rust easily are used.

[0055]Many projections 161 which project from the surface in at least one of them are formed in the sixth supporter 160 (supporter) shown in drawing 14 at the predetermined interval or the random interval. And the tip of this projection 161 contacts the surface or the rear face 52a (buildup area H) of the processing agent application bond magnet 52 punctiform (or edge shape), and the sixth supporter 160 holds the processing agent application bond magnet 52 by this. The shape at the tip of the projection 161 is needlelike as shown in drawing 14 (c) -- it is possible to use 161a, the curved surface shape 161b, the letter 161c of wire bending, etc., and the projection 161 can be divided into the portion of the large pitch P1, and the portion of the small pitch P2, and can also be provided.

[0056]Many projected parts 171 which project in the predetermined Yamagata shape from the surface in at least one of them are formed in the seventh supporter 170 (supporter) shown in drawing 15 at the predetermined interval or the random interval. And the tip of this projected part 171 contacts edge shape at the surface or the rear face 52a (buildup area H) of the processing agent application bond magnet 52, and the seventh supporter 170 holds the processing agent application bond magnet 52 by this. The shape of the lobe 171 can be suitably changed in addition to the shape of a triangle shown in a figure, can divide the projected part 171 into the portion of the large pitch P1, and the portion of the small pitch P2, and can also provide it. In the direction which intersects perpendicularly with drawing 15 (b), the interval b of edge length (contact length with processing agent application bond magnet 52) a and mountains, height-of-thread h, etc. can be changed suitably.

[0057]Many hollows 181 of specified shape (almost hemispherical by a diagram) are formed in the eighth supporter 180 (supporter) shown in drawing 16 at the predetermined interval or the random interval at least one of them. And the solid of revolution 182 of specified shape (almost spherical by a diagram) is arranged in this hollow 181. And the peripheral face of this solid of revolution 182 contacts the surface or the rear face 52a (buildup area H) of the processing agent application bond magnet 52 punctiform (or edge shape), and the eighth supporter 180 holds the processing agent application bond magnet 52 by this. The shape of the hollow 181 and the solid of revolution 182 can be changed suitably.

[0058]In the case of the curved tabular processing agent application bond magnet 53, it can hold like a plate-like case by making the height of the mountain 151a, the head end height of the projection 161, the height of the projected part 171, the path of the solid of revolution 182, etc. correspond to a curve, and changing them.

[0059]The example of the supporter 100 of having been suitable for the cylindrical processing agent application bond magnet 56 is shown in drawing 17. The ninth supporter 190 (supporter) shown in drawing 17 is formed of the spiral body 191 (a figure coil spring) of the major



diameter rather than the cylindrical processing agent application bond magnet 56. And the common-law marriage of this spiral body 191 contacts the peripheral face 56a of the processing agent application bond magnet 56 as the buildup area H punctiform (or edge shape), and the ninth supporter 190 holds the processing agent application bond magnet 56 as a processed member by this. At this time, the ninth supporter 190 does not contact the end face (non-contact side Z) of the both sides of the processing agent application bond magnet 56, but serves as a gestalt which supports the gravity of the processing agent application bond magnet 56 by the spiral body 191 in a point of contact with the peripheral face 56a in it. When the spiral body 191 is formed with a coil spring, the coil spring can be made to be able to expand and contract in the time (drawing 17 (b)) when the length of the processing agent application bond magnet 56 is long, and the short time (drawing 17 (a)), and it can be made to correspond also to a gap. A female screw, a screw wing, etc. which are provided inside a cylindrical member can also be used as the spiral body 191.

[0060](Example 1) Predetermined time immersion of the iron ring-like member (30 mm in diameter and 1 mm in thickness) was carried out at the rust-proofer which consists of a polystyrene resin mixed solution which used the metal alkoxide dispersed solution as the main ingredients, and rust-proofer spreading iron members with a coat thickness of 10 micrometers were created. Holding rust-proofer spreading iron members by the first supporter 110 shown in drawing 9 (a), after drying this rust-proofer spreading iron member for 30 minutes at the room temperature and promoting a hydrolysis reaction, calcination for 30 minutes was performed at 150 \*\*, and iron members with a coating tunic (specimen No.1) were obtained. To specimen No.1, it calcinated instead of the first supporter 110 by having held rust-proofer spreading iron members in the screen oversize made from stainless steel, and this was made it with the iron members with a coating tunic of the comparative example (specimen No.2).

[0061](Example 2) Predetermined time immersion of the Nb-Fe-B system ring shape bond magnet (30 mm in diameter and 1 mm in thickness) was carried out at the rust-proofer which consists of a polystyrene resin mixed solution which used the metal alkoxide dispersed solution as the main ingredients, and the rust-proofer spreading bond magnet with a coat thickness of 10 micrometers was created. Holding rust-proofer spreading iron members by the first supporter 110 shown in drawing 9 (a), after drying this rust-proofer spreading bond magnet for 30 minutes at the room temperature and promoting a hydrolysis reaction, calcination for 30 minutes was performed at 150 \*\*, and the bond magnet with a coating tunic (specimen No.3) was obtained. To specimen No.3, it calcinated instead of the first supporter 110 by having held the rust-proofer spreading bond magnet in the screen oversize made from stainless steel, and this was made it with the bond magnet with a coating tunic of the comparative example (specimen No.4).

[0062](Example 3) Predetermined time immersion of 50 mm x 50 mm, and the 1-mm-thick iron



tabular members (SS41) was carried out at the rust-proofer which consists of a polystyrene resin mixed solution which used the metal alkoxide dispersed solution as the main ingredients, and rust-proofer spreading iron members with a coat thickness of 10 micrometers were created. Holding rust-proofer spreading iron members by the fifth supporter 150 shown in drawing 13 (a), after drying this rust-proofer spreading iron member for 30 minutes at the room temperature and promoting a hydrolysis reaction, calcination for 30 minutes was performed at 150 \*\*, and iron members with a coating tunic (specimen No.5) were obtained. To specimen No.5, it calcinated instead of the fifth supporter 150 by having held rust-proofer spreading iron members in the screen oversize made from stainless steel, and this was made it with the iron members with a coating tunic of the comparative example (specimen No.6).

[0063](Example 4) Predetermined time immersion of 50 mm x 50 mm, and the 1-mm-thick Nb-Fe-B system tabular bond magnet was carried out at the rust-proofer which consists of a polystyrene resin mixed solution which used the metal alkoxide dispersed solution as the main ingredients, and the rust-proofer spreading bond magnet with a coat thickness of 10 micrometers was created. Holding rust-proofer spreading iron members by the fifth supporter 150 shown in drawing 13 (a), after drying this rust-proofer spreading bond magnet for 30 minutes at the room temperature and promoting a hydrolysis reaction, calcination for 30 minutes was performed at 150 \*\*, and the bond magnet with a coating tunic (specimen No.7) was obtained. To specimen No.7, it calcinated instead of the fifth supporter 150 by having held the rust-proofer spreading bond magnet in the screen oversize made from stainless steel, and this was made it with the bond magnet with a coating tunic of the comparative example (specimen No.8).

[0064](Example of an examination) About each specimen created in Examples 1-4, the homoiothermal constant humidity examination was carried out and the erosion percentage of completion was measured. In the homoiothermal constant humidity chamber, the homoiothermal constant humidity examination settled specimen No.1 - 8 on the screen oversize made from stainless steel, held them on condition of RH 80 \*\* x 95% for 200 hours, and was done. Generating of rust was observed visually in the meantime. The result of a homoiothermal constant humidity examination is shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

試験 No.	試験材の性状	防錆コーティング 溶液	乾燥 条件	焼成 条件	焼成用保持体	恒温恒湿試験結果	
						端面（周縁面）での 錆発生状況	評価
1	リング状スチール片 （ $\phi 30\text{mm}$ 厚さ $1\text{mm}$ ）	金属アルコキシド 分散溶液を主成分 とするポリスチレン 混合溶液  （コーティング） 厚さ $10\mu\text{m}$	室温	$150^{\circ}\text{C}$  30分	図9（a）	錆発生無し	○
2*					ステンレス製網	24時間で錆発生	×
3	Nd-Fe-Bリング状 ボンド磁石 （ $\phi 30\text{mm}$ 厚さ $1\text{mm}$ ）				図9（a）	錆発生無し	○
4*					ステンレス製網	3時間で錆発生	×
5	矩形状スチール片 （ $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 厚さ $1\text{mm}$ ）				図13（a）	錆発生無し	○
6*					ステンレス製網	24時間で錆発生	×
7	Nd-Fe-B矩形状 ボンド磁石 （ $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 厚さ $1\text{mm}$ ）				図13（a）	錆発生無し	○
8*					ステンレス製網	3時間で錆発生	×

\*は比較例を示す。

[0066]In Table 1, rust all occurred within 24 hours in the comparative example (specimen No.2, 4, 6, 8) which calcinated by holding in the screen oversize made from stainless steel. In the example (specimen No.1, 3, 5, 7) which calcinated by on the other hand holding by the supporter concerning this invention, rust all did not occur. According to this invention method using a supporter, this shows that generating of rust is fully controlled.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

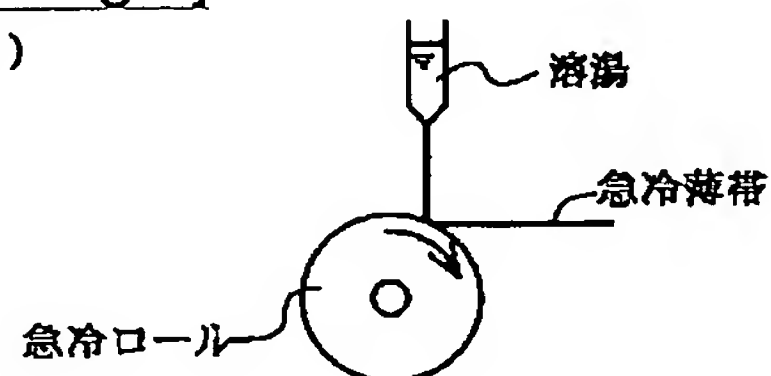
---

DRAWINGS

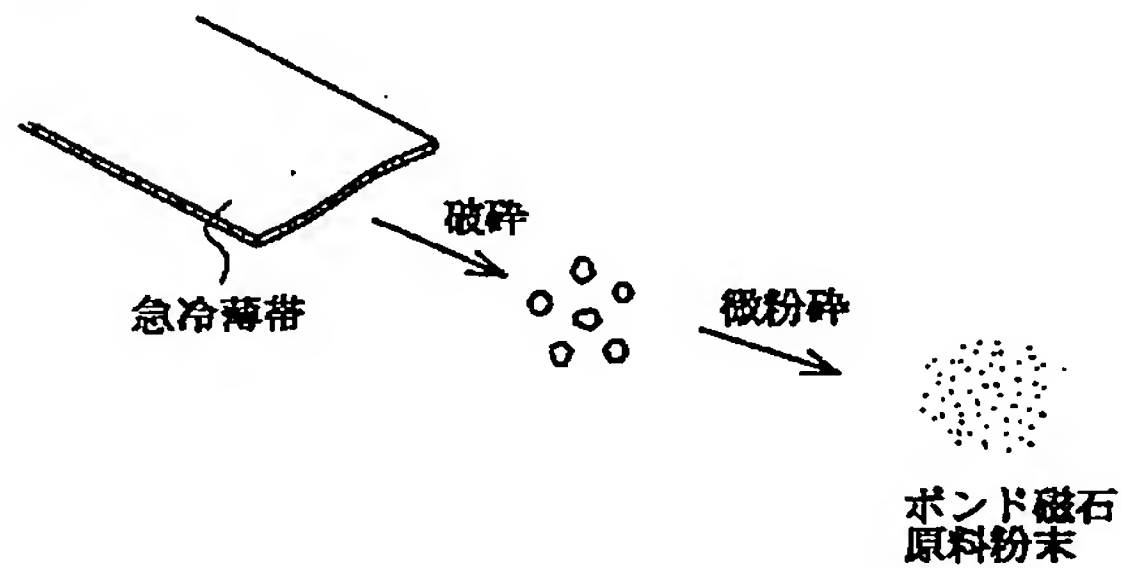
---

[Drawing 1]

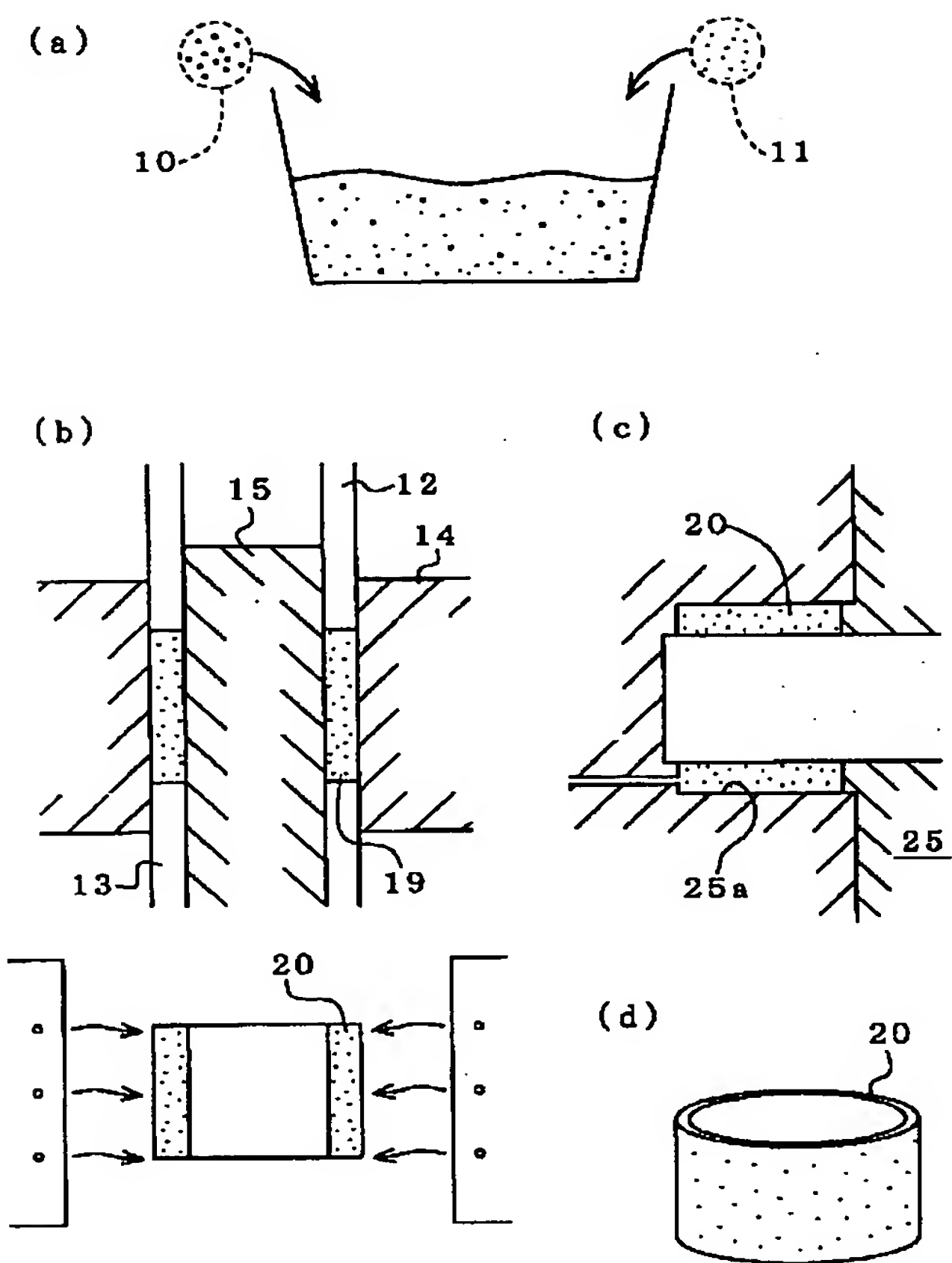
(a)



(b)

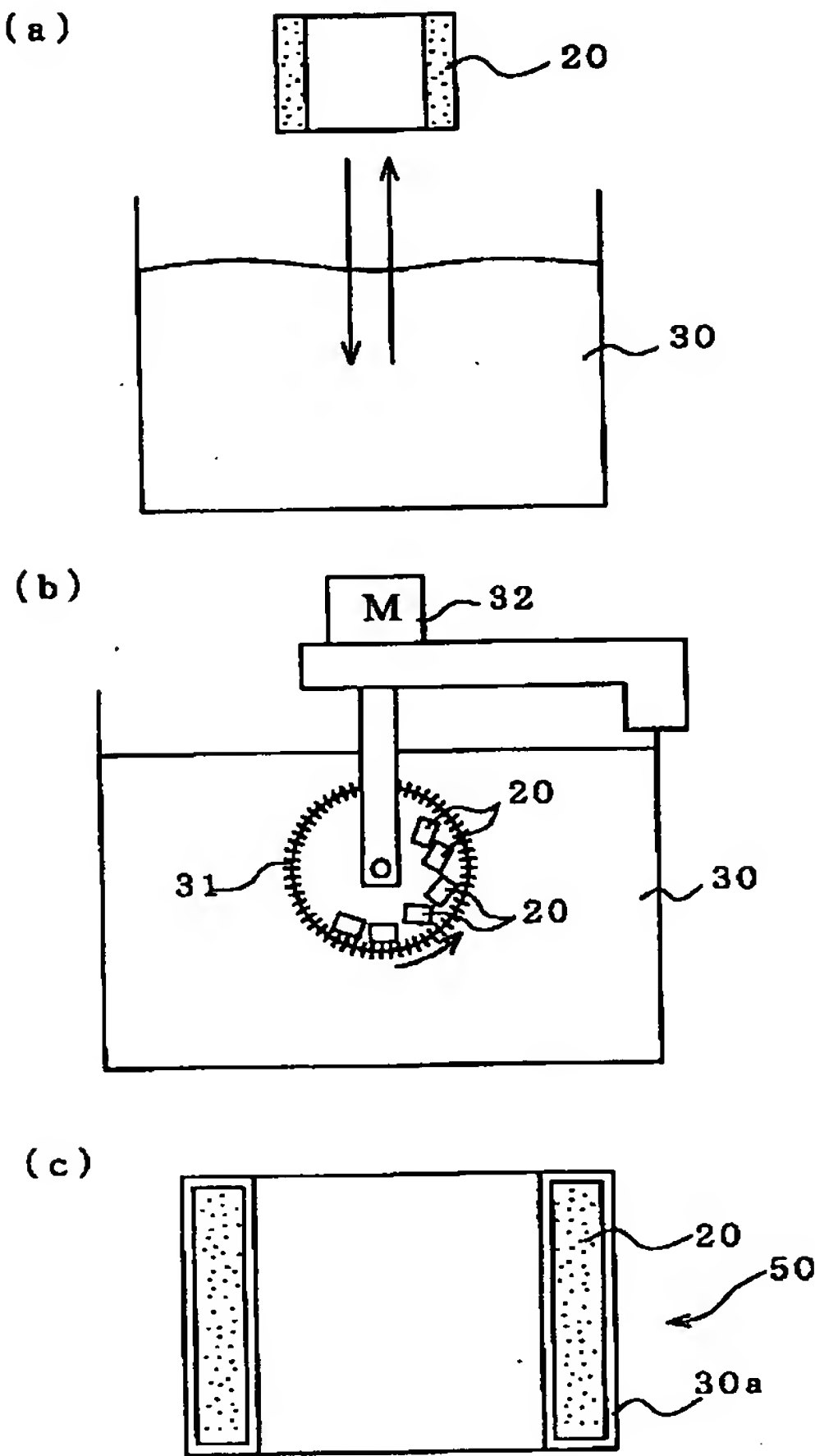


[Drawing 2]

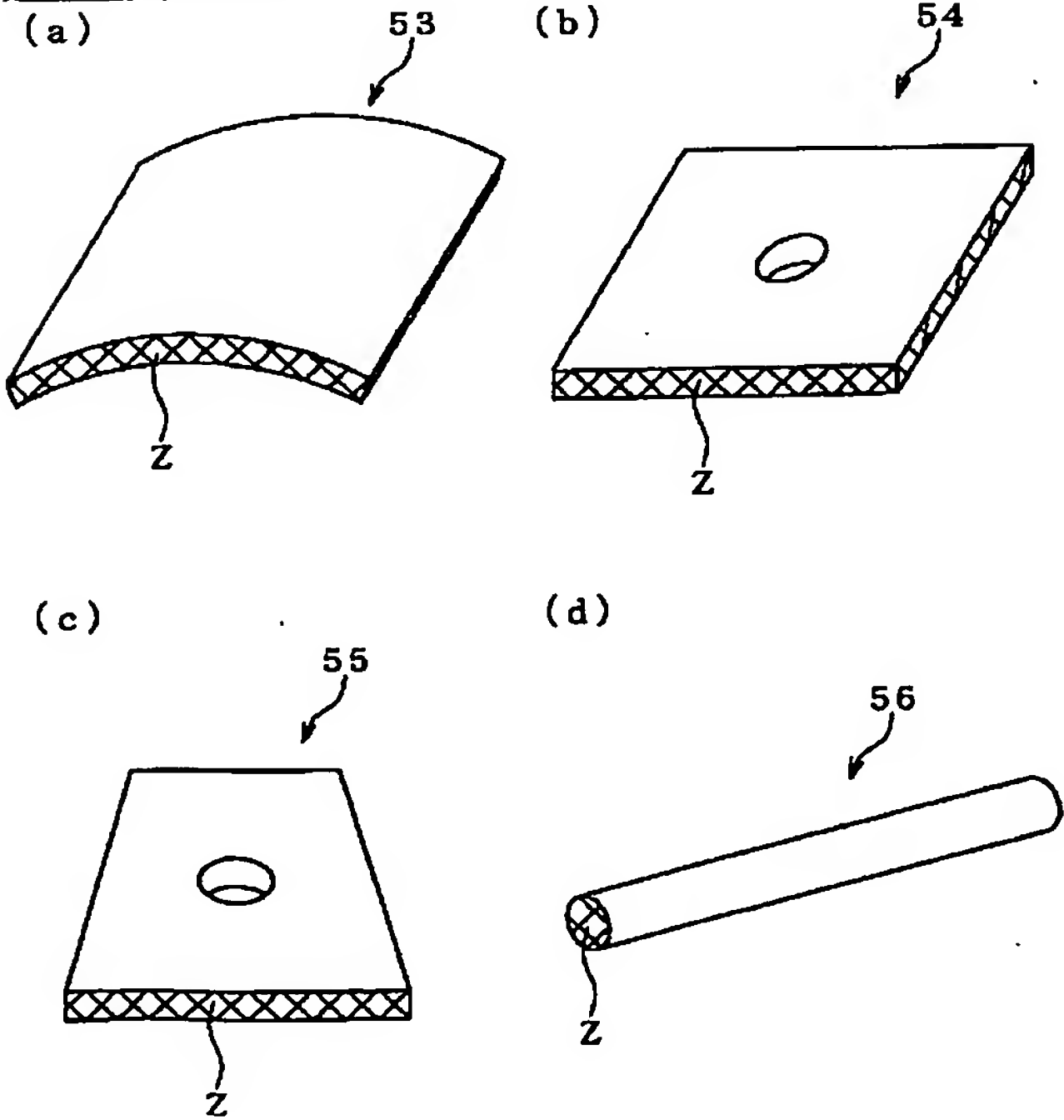


[Drawing 3]

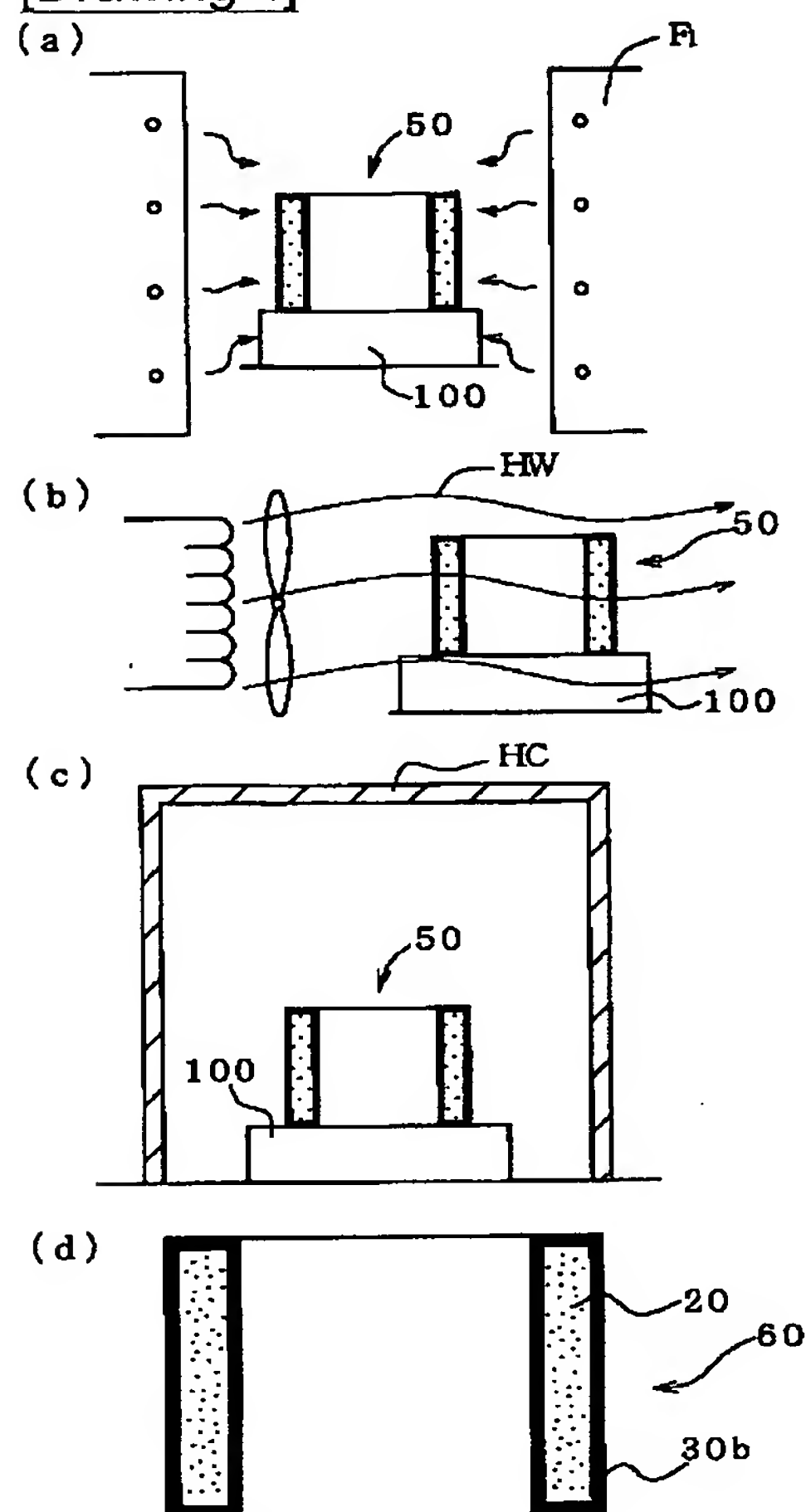




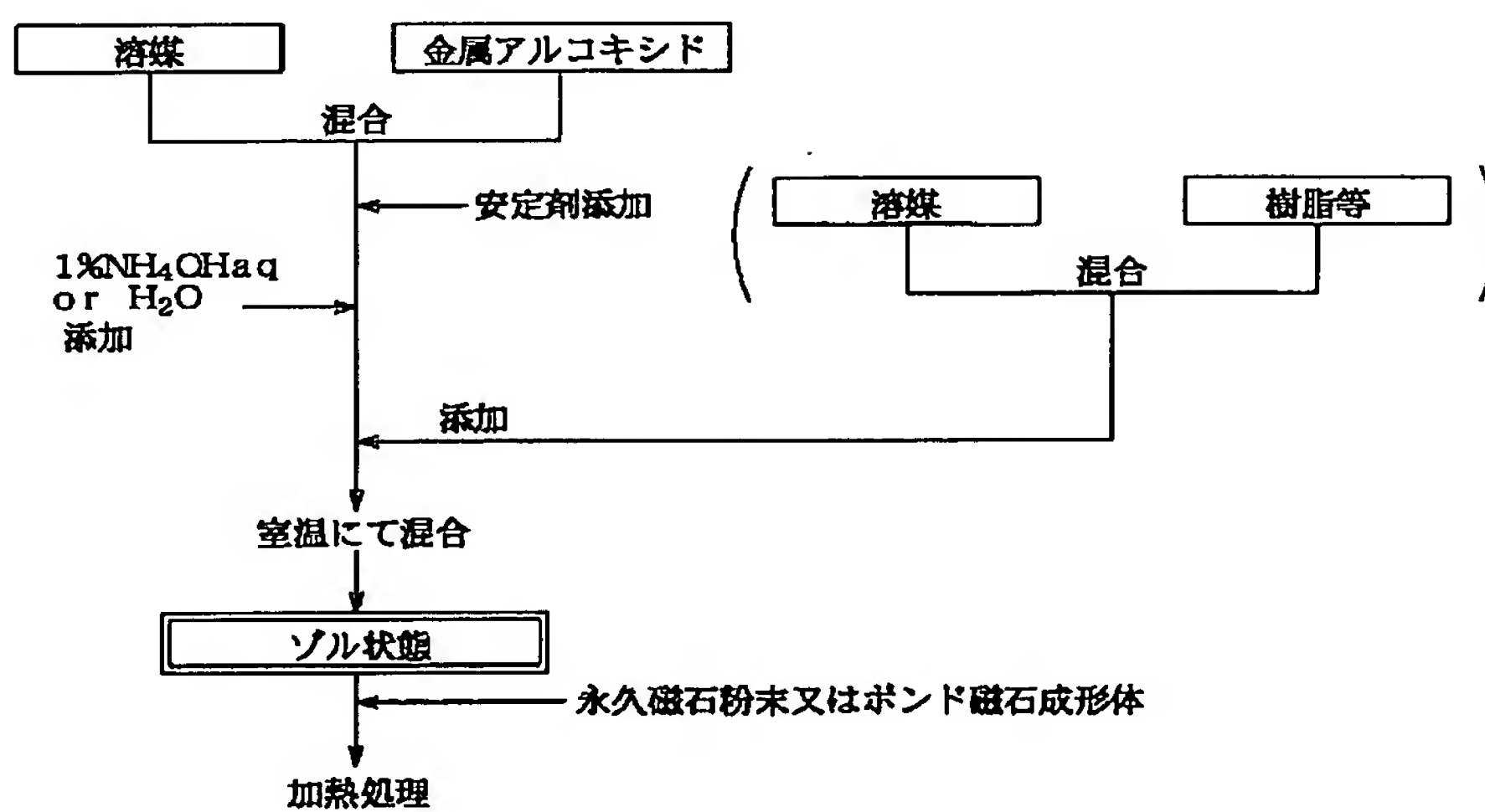
[Drawing 8]



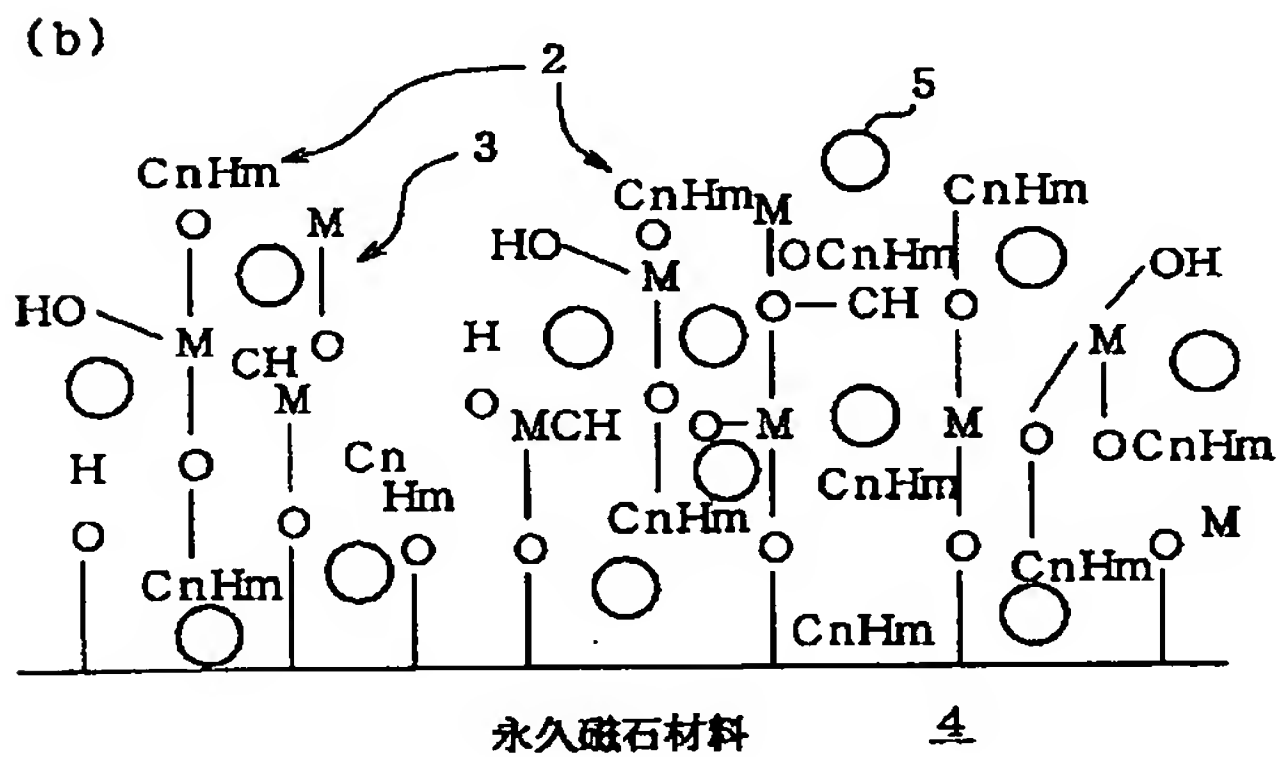
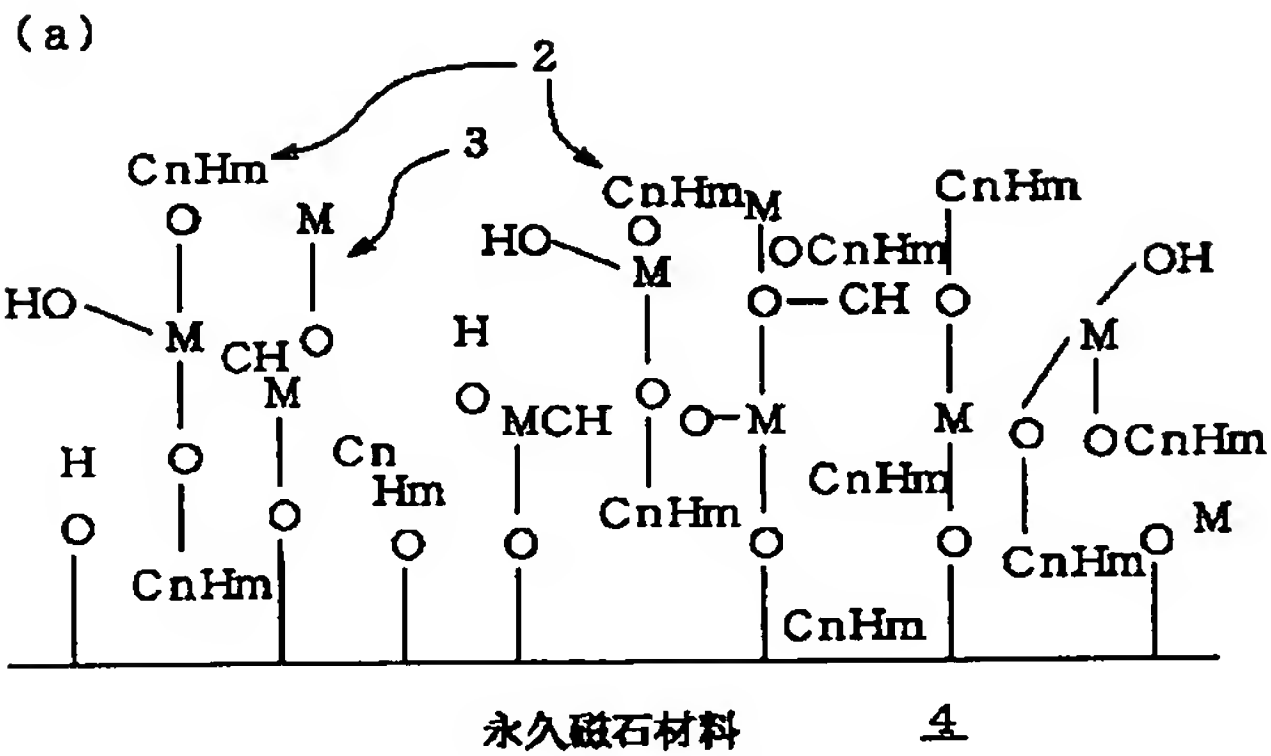
[Drawing 4]



[Drawing 5]

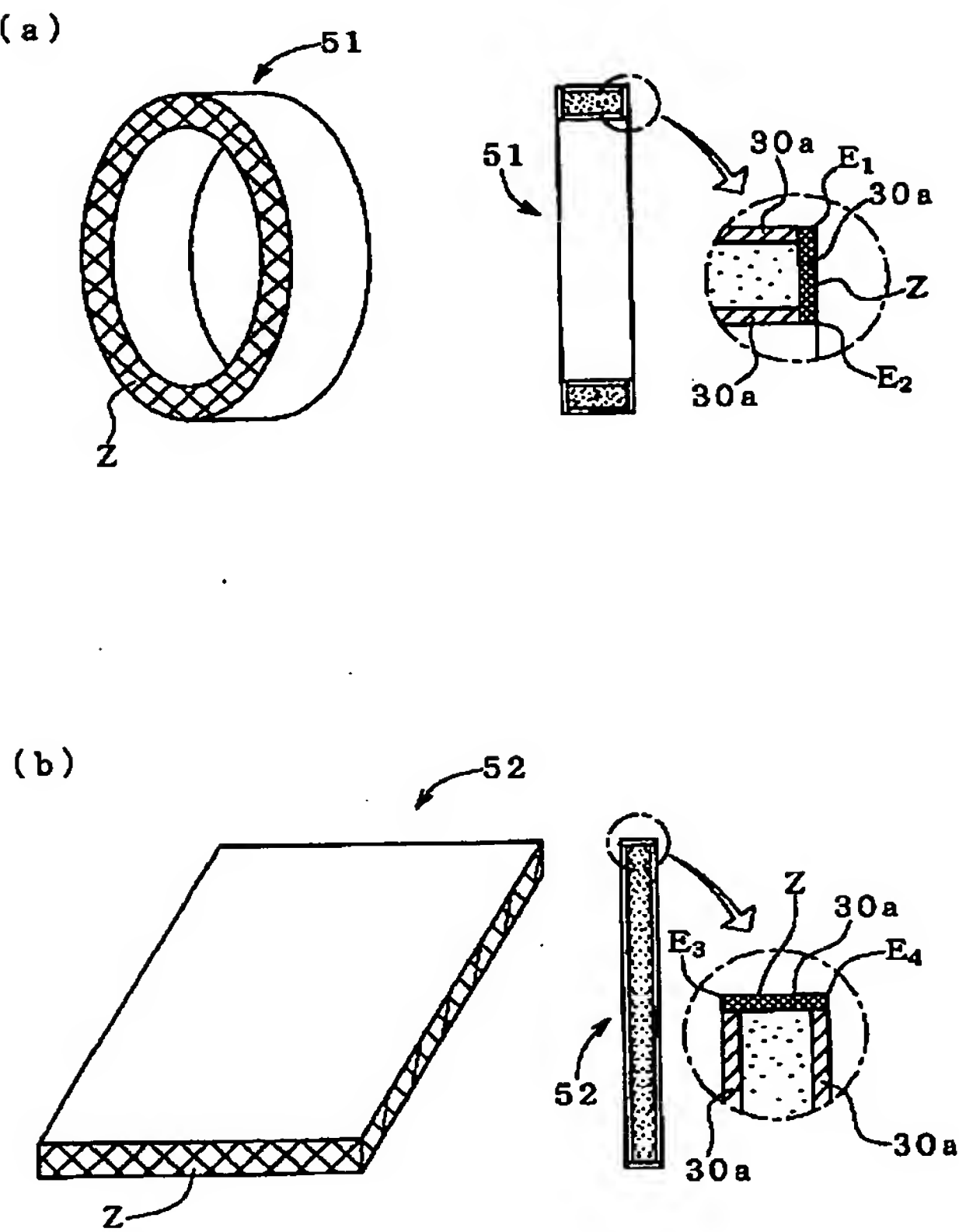


[Drawing 6]

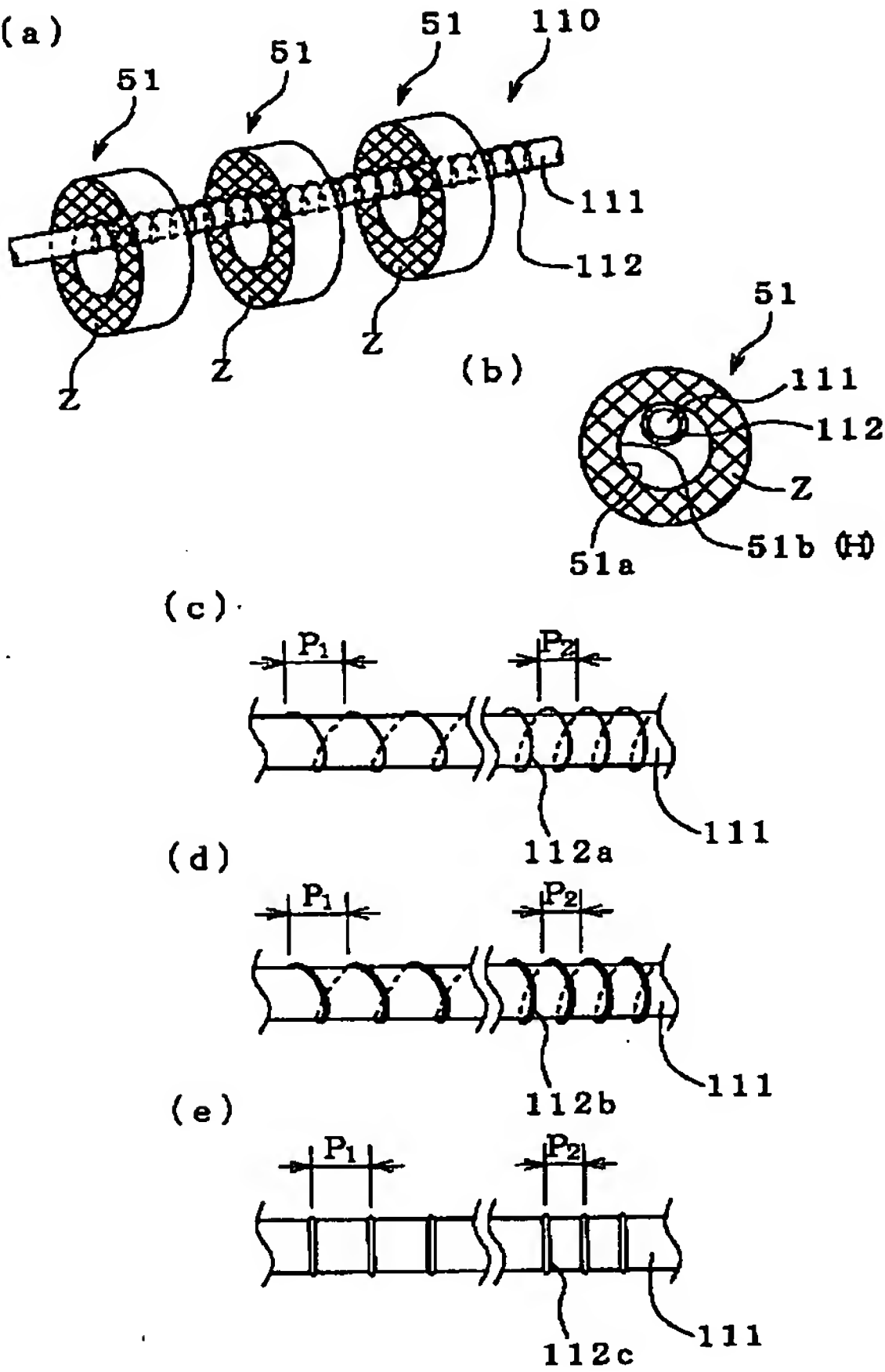


[Drawing 7]

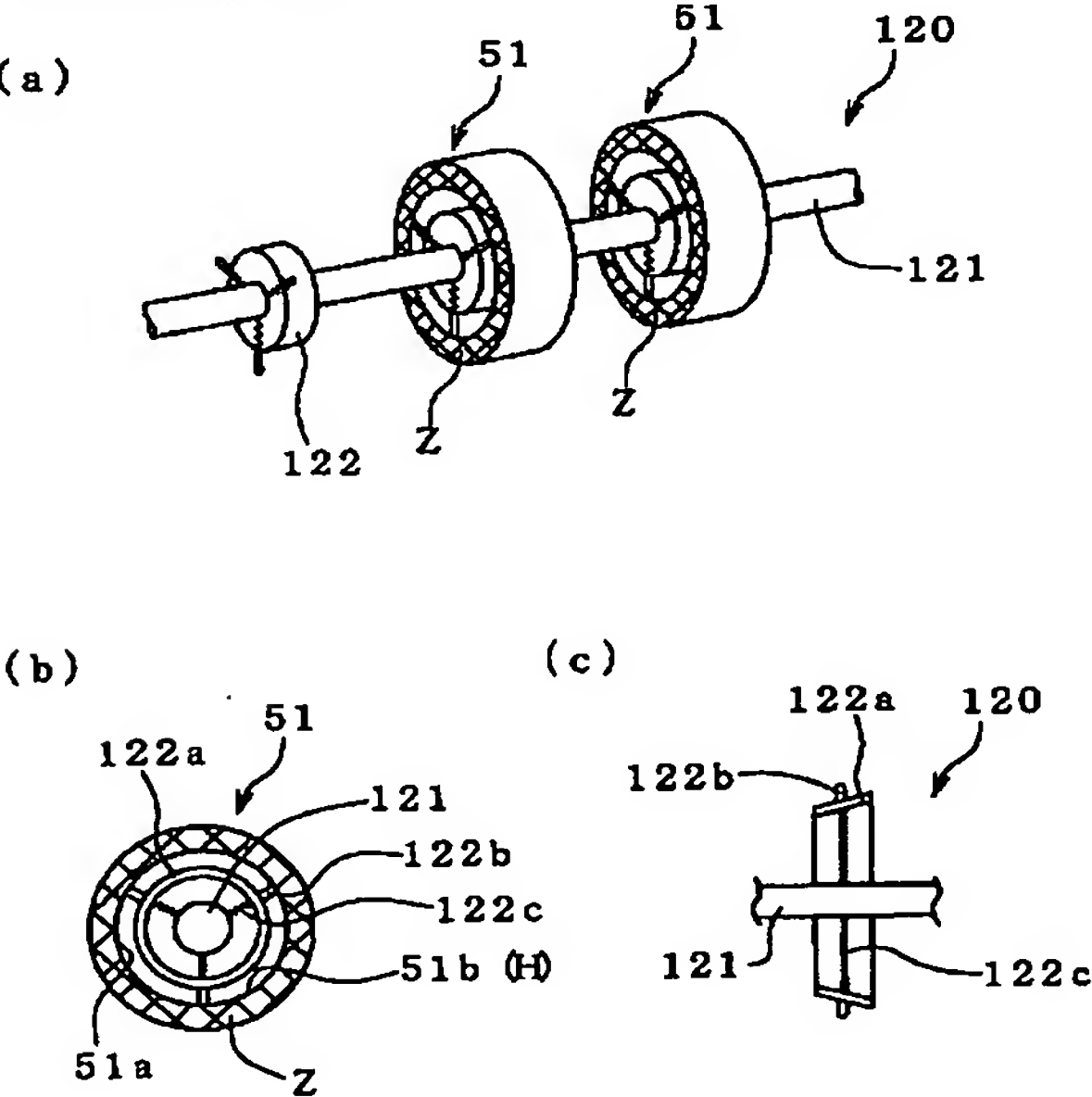




[Drawing 9]

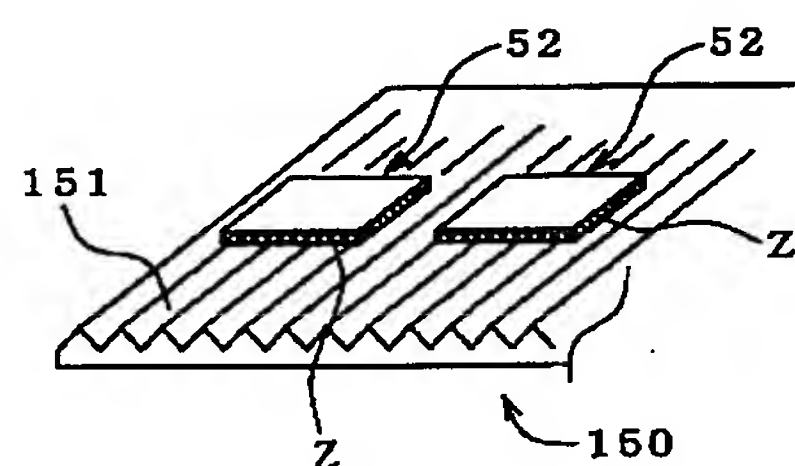


[Drawing 10]

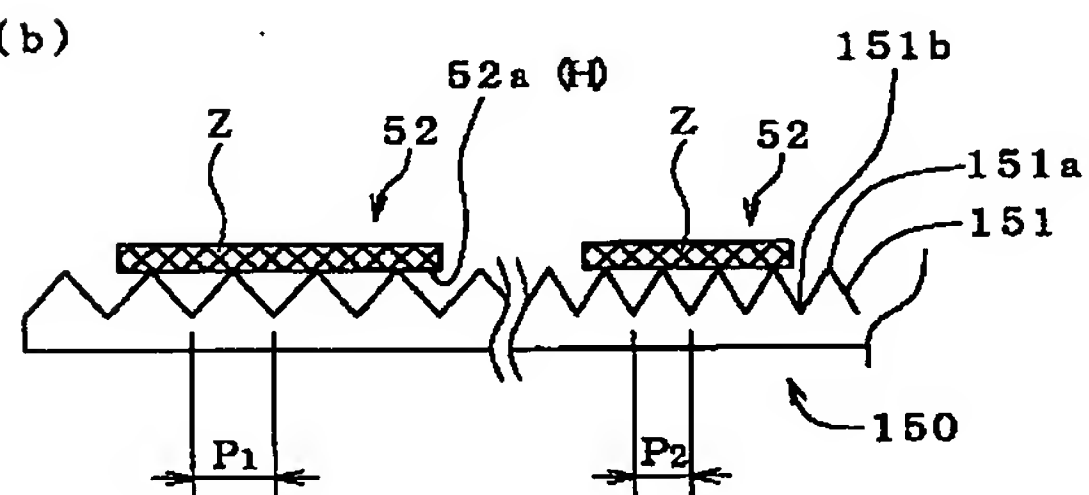


[Drawing 13]

(a)

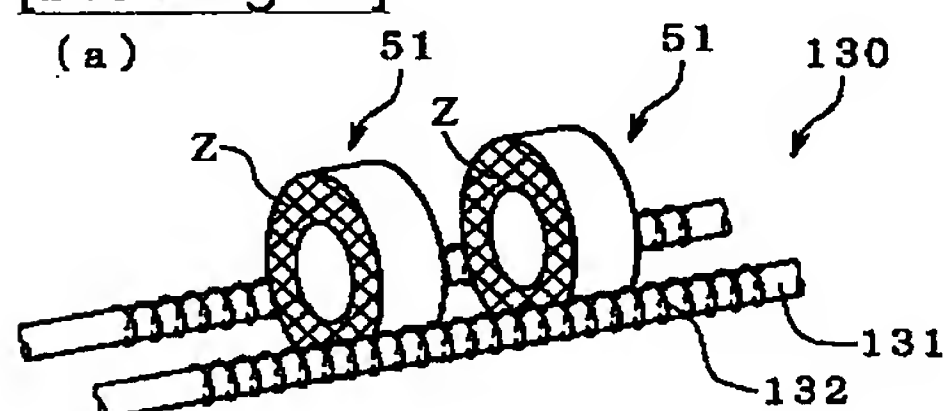


(b)

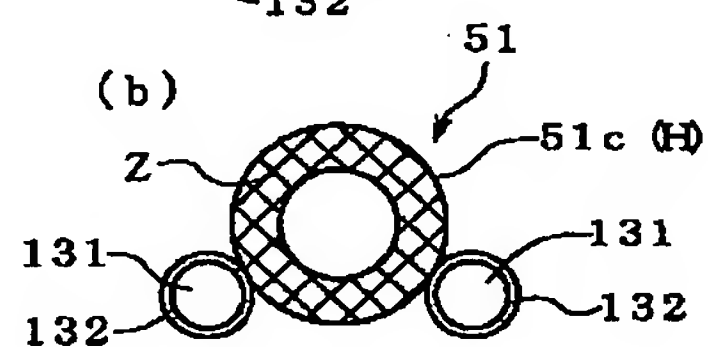


## [Drawing 11]

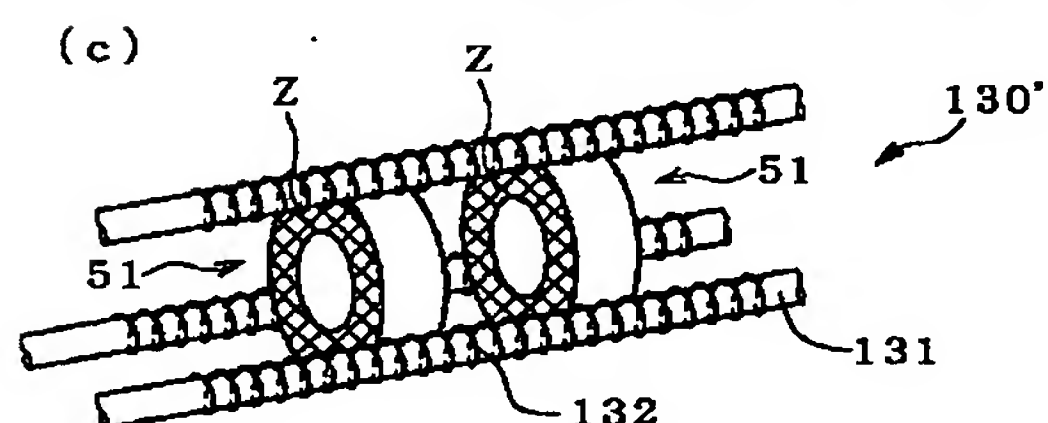
(a)



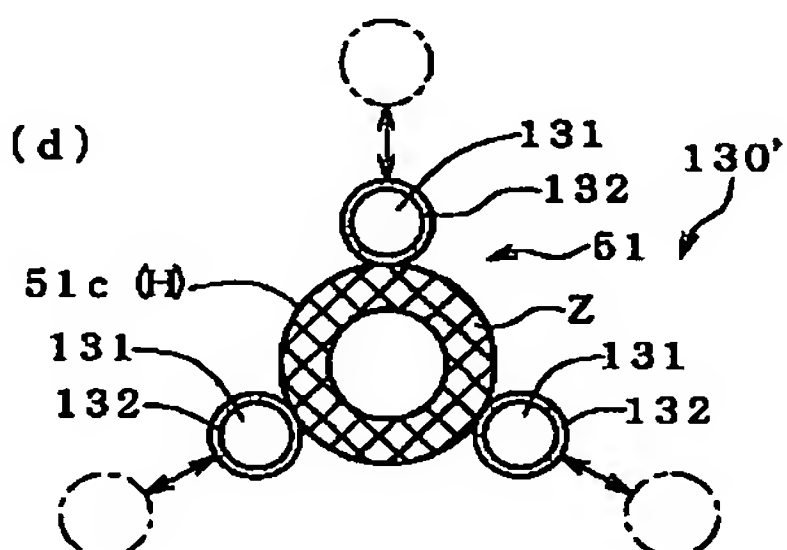
(b)



(c)

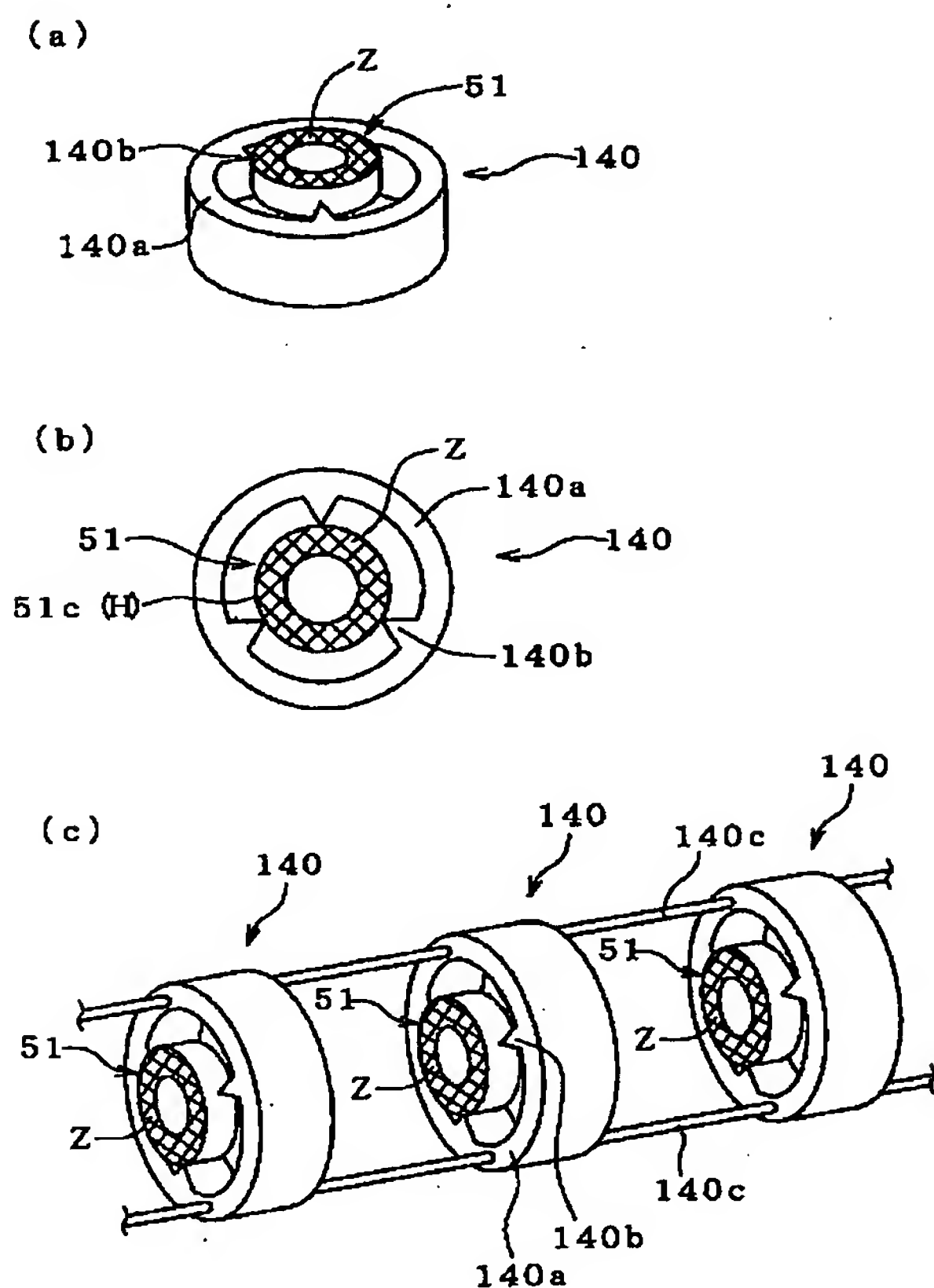


(d)

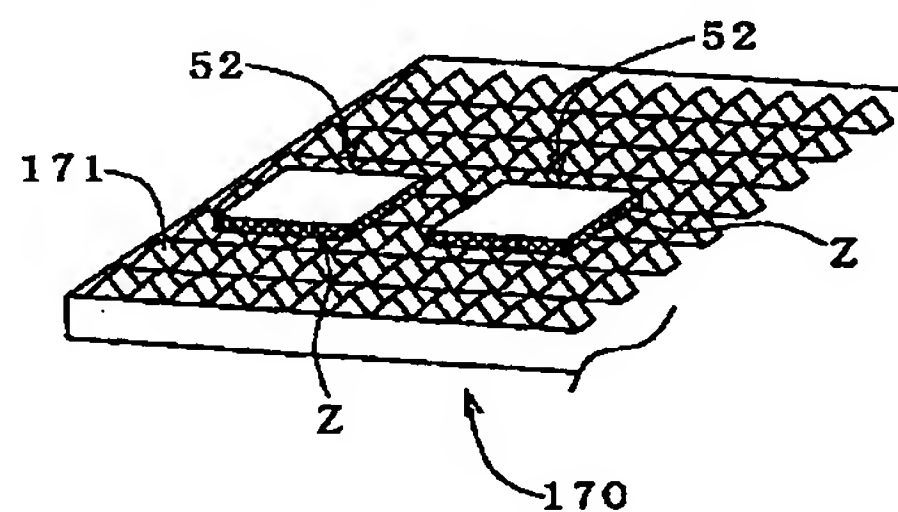


## [Drawing 12]

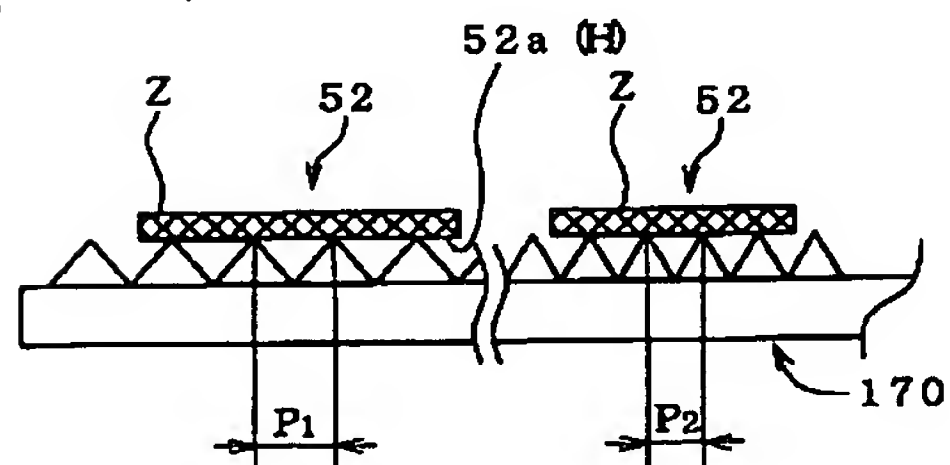


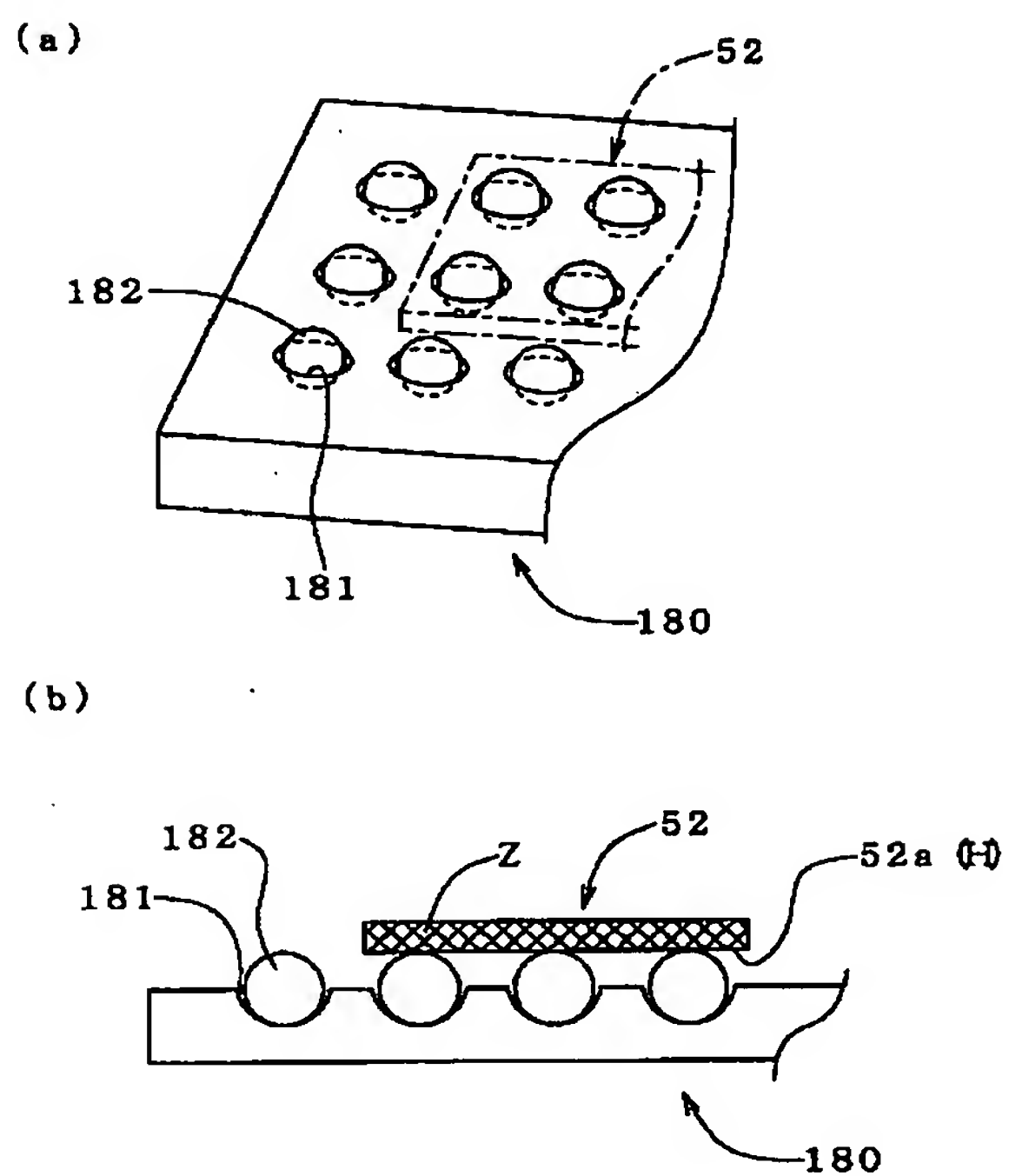
**[Drawing 15]**

(a)

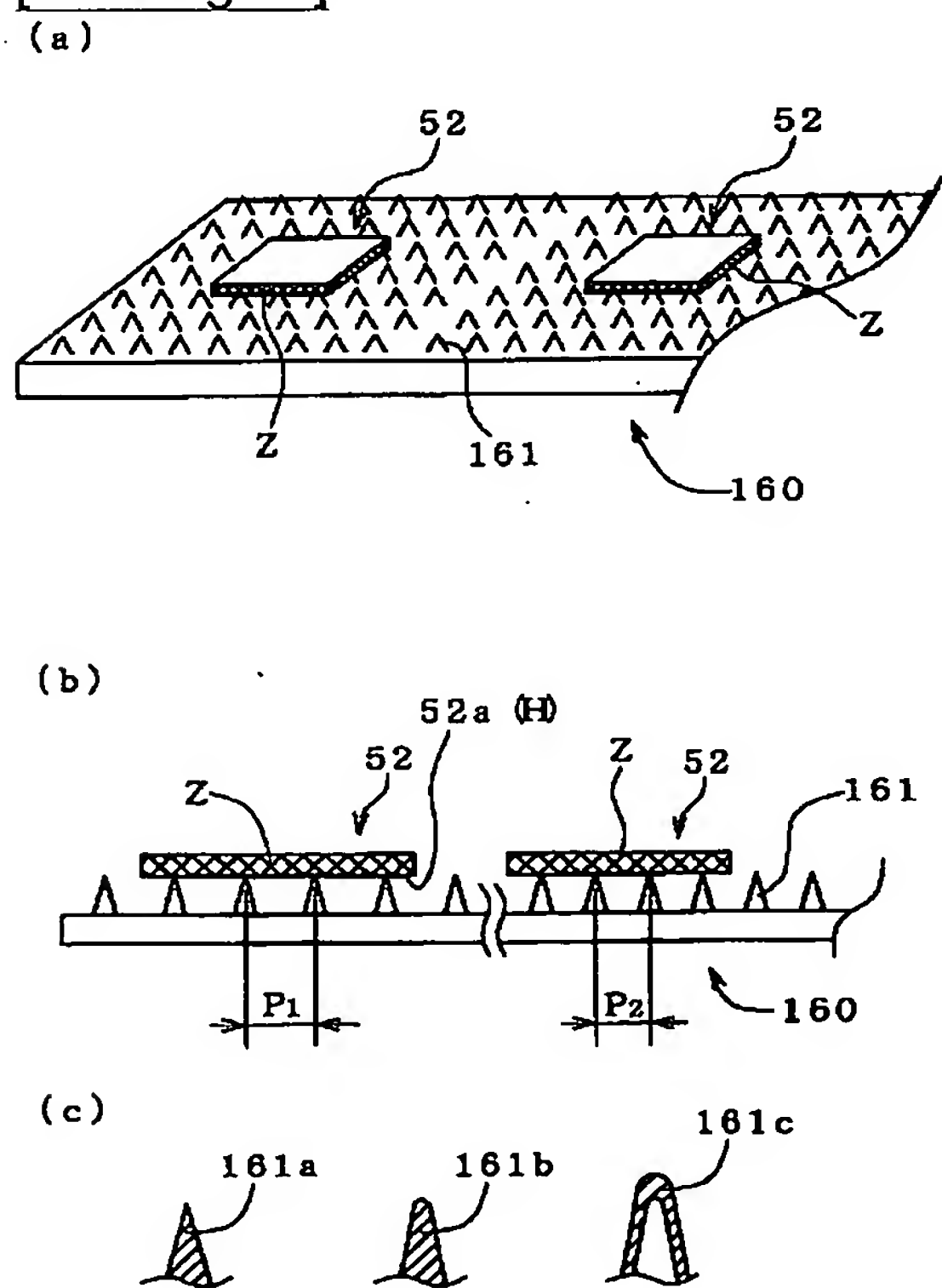


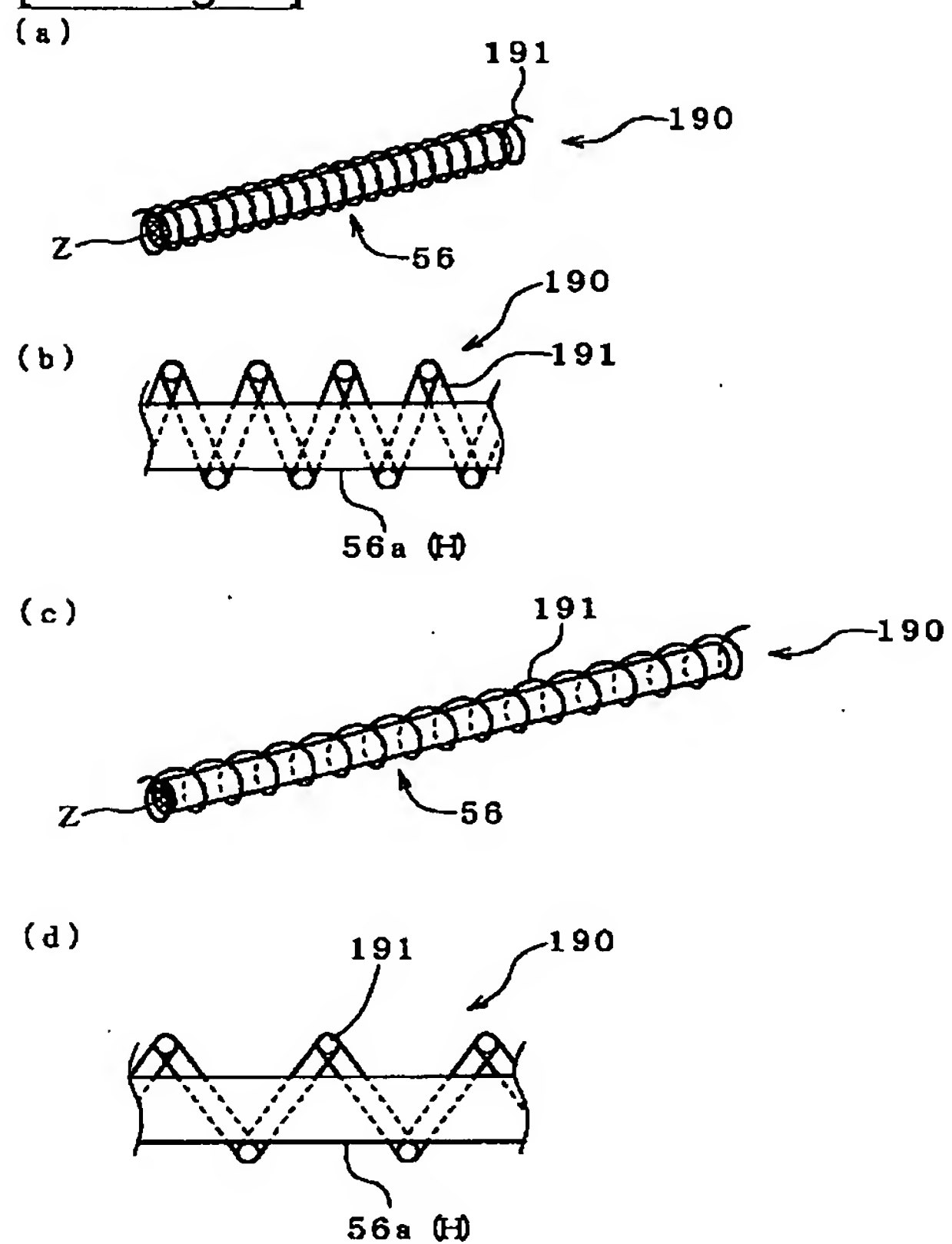
(b)

**[Drawing 16]**



[Drawing 14]



[Drawing 17]

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-105655  
(P2002-105655A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-コード\* (参考)

C 2 3 C 18/12

C 2 3 C 18/12

4 K 0 2 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-304675(P2000-304675)

(22) 出願日 平成12年10月4日 (2000. 10. 4)

(71) 出願人 000198477

石塚硝子株式会社

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号

(72) 発明者 内垣 友好

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号 石  
塚硝子株式会社内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA32 AA33 AA34 BA34

CA03 CA22 CA23 DA06 DB07

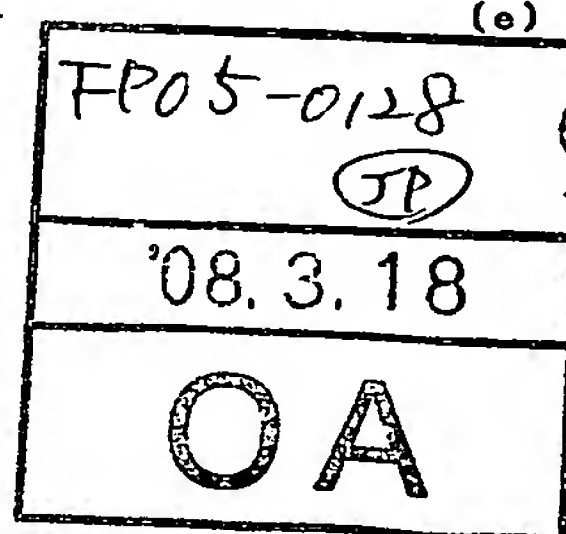
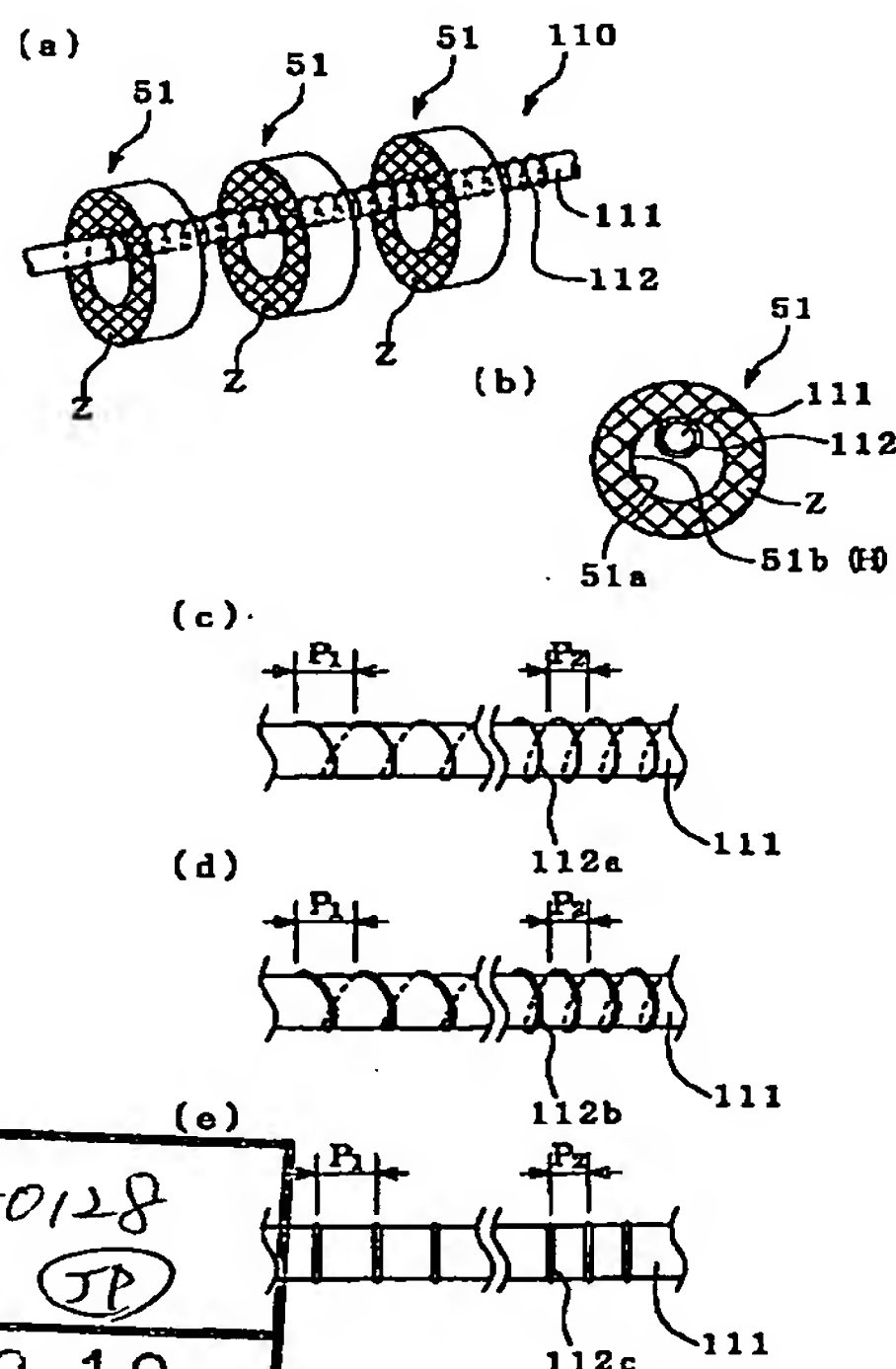
DB24 EA01

(54) 【発明の名称】 コーティング被膜付き金属部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 F e系希土類磁石等の金属部材の処理剤塗布後の乾燥及び／又は焼成工程において、金属部材（磁石材料）の端面、周縁面等に他物が接触することによるコーティング被膜の剥離や亀裂を生じにくくし、コーティング被膜の薄膜化を図ることのできるコーティング被膜付き金属部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 例えば筒状の被処理部材51が、被処理部材51の形態に応じて定められた非接触面Z（両端面）を除く面のうちいずれかの面を被保持面Hとして、保持体110にて保持しつつ乾燥及び／又は焼成される。これによって、被処理部材51の非接触面Zに他物が接触することによるコーティング被膜の剥離や亀裂が生じにくくなる。したがって、例えば磁石部材等に対して金属アルコキシド含有溶液からなる金属用処理剤を塗布してコーティング被膜の薄膜化を図る上で、コーティング被膜の剥離や亀裂が生じにくく、より高性能な磁石部材等を得ることができる。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属系元素のアルコキシドを含む成分を有機溶媒に分散させた金属アルコキシド含有溶液からなる金属用処理剤が全面に塗布された被処理部材に対して、該被処理部材が筒状形態をなすときはその端面、該被処理部材が板状形態をなすときはその周縁面、該被処理部材が軸状形態をなすときはその端面の如く、前記被処理部材の形態に応じて保持の際に非接触とする面（以下、非接触面という）を定めるとともに、

前記被処理部材の前記非接触面を除く面のうちいずれかの面（以下、被保持面という）を保持体にて保持しつつ乾燥及び／又は焼成することを特徴とするコーティング被膜付き金属部材の製造方法。

【請求項2】 前記保持体は、前記被保持面に対し点状又はエッジ状にて当接する請求項1記載のコーティング被膜付き金属部材の製造方法。

【請求項3】 前記保持体は、少なくとも一部のものが前記被処理部材に作用する重力によって前記被保持面と当接する請求項1又は2記載のコーティング被膜付き金属部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コーティング被膜付き金属部材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、Nd-F<sub>e</sub>-B系磁石材料あるいはSm-F<sub>e</sub>-N系磁石材料など、F<sub>e</sub>を主成分とする高性能希土類永久磁石材料が開発されており、特にNd-F<sub>e</sub>-B系磁石材料は優れた磁気特性を有することから、各種電気機器や自動車用のモータ、あるいはコンピュータ用のボイスコイルモータ等に広く使用されている。Nd-F<sub>e</sub>-B系磁石材料は、その製法により、焼結磁石、熱間加工磁石及びボンド磁石（樹脂結合磁石）の3種類に大別される。このうちボンド磁石は、所定量の合金成分を配合・溶解後、溶湯を単ロール法等により急冷凝固させて得られる急冷薄帯を粉碎して原料磁石粉末を作り、その粉末をエポキシ樹脂、あるいはナイロン樹脂等の樹脂バインダとともに成形して所望の形状の磁石とするものである。

【0003】ところで、上記のようなF<sub>e</sub>系希土類磁石材料はF<sub>e</sub>を主成分としている上、化学的に活性な希土類元素を比較的多く含んでいることから、使用環境によっては、具体的には湿度や温度の上がりやすい環境下では腐食が問題となる場合がある。一般にF<sub>e</sub>系希土類磁石材料は、安定した磁気特性を確保するために、磁性相を形成する金属間化合物（例えば2-14-1相である）の化学量論比よりも過剰な希土類成分を含有するように組成調整されることが多く、その過剰な希土類成分が希土類リッチ相となって磁性相とともに多相構造を形成する形となる。このような場合、異相間の局部電池反

応も関係して腐食はより進行しやすい状況にあるといえる。いずれにしろ、このような腐食が進行すれば、該F<sub>e</sub>系希土類磁石を励磁媒体とするモータ等の電子機器自体の性能劣化につながるばかりでなく、腐食反応物の飛散により周辺回路等にも悪影響を及ぼすことは避けがたくなる。

【0004】このように、例えばF<sub>e</sub>系希土類磁石を始めとしてF<sub>e</sub>系金属部材は一般に、金属部材が筒状形態をなすときはその端面が、金属部材が板状形態をなすときはその周縁面が、また金属部材が軸状形態をなすときはその端面が、化学的活性が高く酸化されやすい（酸化腐食反応）ことが知られている。そこで、従来よりF<sub>e</sub>系希土類磁石等のF<sub>e</sub>系金属部材には、電着塗装、浸漬塗装（ディップ塗装）、スプレー塗装、ニッケルメッキ等の各種防食コーティング処理を施して使用している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかも、特に磁石材料の場合、防食コーティングの被膜厚さが厚くなる（例えば30μm以上）と磁気特性を阻害するおそれがあるため、被膜厚さを薄くして（例えば10μm以下）性能向上を図るために、コーティング方法や処理剤の工夫がなされつつある。ところが、このようなコーティング被膜の薄膜化により、処理剤塗布後の乾燥及び／又は焼成工程において、金属部材（磁石材料）の端面、周縁面等に他物が接触すると、接触の際の衝撃やこすれによってコーティング被膜付き金属部材（磁石材料）のコーティング被膜に剥離や亀裂を生じ易くなる。

【0006】本発明の課題は、F<sub>e</sub>系希土類磁石等の金属部材の処理剤塗布後の乾燥及び／又は焼成工程において、金属部材（磁石材料）の端面、周縁面等に他物が接触することによるコーティング被膜の剥離や亀裂を生じにくくし、コーティング被膜の薄膜化を図ることのできるコーティング被膜付き金属部材の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明のコーティング被膜付き金属部材の製造方法は、金属系元素のアルコキシドを含む成分を有機溶媒に分散させた金属アルコキシド含有溶液からなる金属用処理剤が全面に塗布された被処理部材に対して、該被処理部材が筒状形態をなすときはその端面、該被処理部材が板状形態をなすときはその周縁面、該被処理部材が軸状形態をなすときはその端面の如く、前記被処理部材の形態に応じて保持の際に非接触とする面（以下、非接触面という）を定めるとともに、前記被処理部材の前記非接触面を除く面のうちいずれかの面（以下、被保持面という）を保持体にて保持しつつ乾燥及び／又は焼成することを特徴とする。

【0008】上記本発明によれば、例えば筒状、板状又、棒状等の被処理部材が、被処理部材の形態に応じて

定められた非接触面を除く面のうちいずれかの面を被保持面として、保持体にて保持しつつ乾燥及び／又は焼成される。これによって、被処理部材の非接触面（端面及び／又は周縁面等）に他物が接触することによるコーティング被膜の剥離や亀裂が生じにくくなる。したがって、例えば磁石部材等に対して金属アルコキシド含有溶液からなる金属用処理剤を塗布してコーティング被膜の薄膜化を図る上で、コーティング被膜の剥離や亀裂が生じにくく、より高性能な磁石部材等を得ることができる。

【0009】そして、保持体によって被保持面を保持するに際し、保持体が被保持面を点状又はエッジ状に当接していることが望ましい。例えば着磁等がなされる被保持面に対して、コーティング被膜の薄膜化を図る上で当接面積を小さく抑えられる。また、保持体は、少なくとも一部のものが被処理部材に作用する重力によって被保持面と当接するようにすれば、下方から支えるように被保持面を保持でき、保持体の構造を簡素化できる利点がある。

【0010】ここで、本発明に用いる金属用処理剤の代表例として磁性素材用処理剤を挙げることができ、この磁性素材用処理剤は、磁性相の最も含有率の高い元素がFeであり、かつ希土類を含有する金属系磁性素材の表面に塗布する形で使用され、金属系元素のアルコキシド（以下、金属アルコキシドという：ただし、本明細書においては、金属系元素の概念にSi及びBを含める）を含む成分を有機溶媒に分散させた金属アルコキシド含有溶液として構成される。なお、金属アルコキシド含有溶液には、金属アルコキシド以外に顔料等の第三成分を含む場合がある。

【0011】磁性相の最も含有率の高い元素がFeであり、かつ希土類を含有する金属系磁性素材としては、含有される希土類元素のうち、最も重量含有率の高いものが、Nd、Pr及びSmのいずれかである永久磁石素材を挙げることができ、具体的には、Nd-Fe-B系磁石材料（ボンド磁石あるいは焼結磁石：希土類成分はNdが主体であるが、一部がDyやPr等の他の希土類元素で置換されていてもよい）、あるいはSm-Fe-N系磁石材料（主にボンド磁石）を例示できる。また、永久磁石材料以外では、超音波発生装置あるいはアクチュエータ等を使用されるTb-Fe系超磁歪材料を例示できる。

【0012】金属アルコキシド含有溶液からなる上記のような磁性素材用処理剤を該金属系磁性素材に対して処理すると、金属酸化物やアルコキシドに由来する有機成分がこれに複合化した組成物（有機無機ハイブリッド）のコーティング被膜が、均一かつ簡便に磁性素材表面に形成される。そして、それら金属酸化物もしくは組成物により、特有の機能を磁性素材に対して付与することができる。

【0013】具体的には、上記のような金属系磁性素材はFeを主成分としてしかも希土類を含有するため腐食を受けやすいが、コーティング被膜に含有される金属酸化物の化学的安定性により、薄膜でも極めて良好な耐腐食性や防錆性を磁性素材に付与することができる。また、電着塗装やニッケルメッキ等とは異なり、基本的に電気化学処理を伴わないから、条件設定も容易であり、また電着塗装のような治具による把持も必須ではなくなり、仮に治具を使用する場合でも通電を行わないので簡略なものを採用できる。その結果、処理が簡便だけでなく、コーティング被膜に欠損等を生じさせる因子が大幅に減少し、高品質のコーティング被膜を極めて能率的に形成することができる。また、金属アルコキシド含有溶液は後述するソルゲル反応など、化学反応（例えばアルコキシドの加水分解と縮重合反応）の進行をコントロールすることにより、含有される被膜形成成分の含有比率を大きく変えることなく、液の粘性や流動性等の性状を自由に調整できる。従って、その液性状の調整により被処理部材である磁性素材に対する液の付着量、ひいては膜厚調整も容易であり、小膜厚でもばらつきの小さいコーティング被膜を容易に形成できるので、例えば磁気ギャップの寸法が小さかったりギャップ寸法精度等に対する要求が厳しい場合にも十分対応できる。

【0014】また、上記のコーティング被膜の形成により、磁性素材に耐衝撃性や耐摩耗性を付与することもできる。これにより、被膜形成後の磁性素材（例えばボンド磁石）をモータ等の電子機器に組み込む際の、ハンドリング性を高めることができる。また、複合化した有機成分に由来する撥水性により、磁性素材表面における水分との接触を防止ないし抑制する効果や、磁性素材に対して防塵／防汚性を付与することもできる。その防汚作用により磁性素材の腐食反応を進行させる核の形成を抑制することが可能となるが、これは、磁性素材に対する間接的な耐腐食性向上をもたらす。また、埃等の付着が軽減されることにより、該磁性素材からなる部材を電子機器等に組み込む際のコンタミ持ち込みを防止する効果も達成され、例えばコンピュータ用等の精密機器等においては動作不良等を生じにくくすることができる。

【0015】また、コーティング被膜付き金属部材の代表例としてコーティング被膜付き磁性部材を挙げることができ、このコーティング被膜付き磁性部材は、磁性相の最も含有率の高い元素がFeであり、かつ希土類を含有する磁性部材の表面に、カチオン状態の金属系元素成分（ただし、本明細書では、金属系元素の概念にSiとBとを含める）と、アニオン状態の酸素及び有機炭素とを含有する非晶質状のコーティング被膜が形成されている。

【0016】上記のコーティング被膜は、上記金属アルコキシドを用いた処理液にて形成することができるものであり、前述の通り有機無機ハイブリッド構造を有して

10

20

30

40

50



いると推測される。このような有機無機ハイブリッド構造は、非晶質的であるため原子レベルにて正確に同定することは困難であるが、少なくとも有機成分を構成する有機原子団と、アルコキシドの加水分解により生じている金属酸化物的な無機原子団とが入り組んだ構造を呈していることが考えられる。この場合、金属元素成分は金属単体では存在しないか存在しても微量であり、大半は酸化物等の形成に関与したカチオン状態（正の価数を有した状態）で存在することとなる。また、酸素は金属を酸化した状態、すなわちアニオンの状態で存在する。本明細書では、X線光電子分光法（XPS）で被膜を分析したときに、正の価数を示す側にケミカルシフトが観察される元素はカチオン状態で存在すると考え、逆に負の価数を示す側にケミカルシフトが観察される元素はアニオン状態で存在すると考える。さらに、「非晶質状」とは、X線ディフラクトメータ法にて分析したときに、ハローパターンが観察され、かつ特定の結晶構造を反映した回折ピークが観察されない状態になっていることをいう。ただし、コーティング被膜中に意図的にあるいは不可避免的に結晶質の無機又は有機材料粒子が混入されている場合は、その粒子からの回折ピークは除く。つまり、被膜の主体となる基質が非晶質状であればよいのである。

【0017】また、炭素成分も、有機分子的な残留形態を呈すると考えられ、無定形炭素やグラファイトあるいはダイヤモンド等の単体状態では存在するものは存在しないか存在しても微量であり、大半は何らかの有機結合を形成した形（有機炭素）にて存在するものと考えられる。この場合の炭素原子の存在形態は、その結合形態により種々に変化するが、例えばアルコキシドの炭素鎖形成部分に由来する、 $\text{CH}_3-$ あるいは $\text{CH}_2-$ などの有機結合状態を少なからず含むものとなる。このような結合状態を含んでいるか否かも、前記のXPSにおいて炭素のケミカルシフトを測定することにより確認することができる。

【0018】金属系磁性素材は、例えば、金属系永久磁石粉末を樹脂結合したボンド磁石部材とすることができ、本発明に用いる金属用処理剤はボンド磁石部材の表面に、その耐腐食性向上のために塗布して使用することができる。そして、コーティング被膜を得るために、処理剤を塗布後、乾燥及び／又は焼成を行う。

【0019】次に、前記の磁性素材用処理液を、金属系アルコキシドの加水分解により得られるゾル状組成物液とすることができる。すなわち、コーティング被膜をいわゆるゾルゲル法により形成する。これによれば、均一な膜厚のコーティング被膜を極めて簡便に形成することが可能で、被処理磁性素材が粉末状である場合にも、各粒子の粒径に拘らず、膜厚の均一なコーティングを形成することが可能である。この場合、コーティング被膜は、そのゾル状組成物に基づくゲル状組成物被膜とな

る。このようなアルコキシドを加水分解させて調製したゾル状組成物には、金属元素及び／又はSiの酸化物が含有され、さらにアルコキシドに由来する有機物（炭素成分）が残存することとなる。従って、そのゾル状組成物に基づくゲル状組成物にも酸化物や有機物が含有されており、この酸化物が被処理部材たる磁性素材に高い耐腐食性を付与する。また、残存有機物により、特にボンド磁石に適用した場合には、ボンド磁石に含まれる樹脂部分とのなじみ性（親和性）が向上し、被膜の密着性を格段に高めることができ、結果的に薄膜でも十分な耐腐食性等を付与できる一要因となる。

【0020】金属アルコキシドは、例えば、一般式： $\text{M}-(\text{OR})_x$ で表され、Mが金属系成分、 $-(\text{OR})_x$ がアルコキシド成分を表している。その金属系成分としては、磁性素材の表面に形成される酸化物が安定になる金属を用いるのが好ましい。そのような金属系元素としては、例えば、Si、B、Al、Mgの他、遷移金属の1種又は2種以上から選択されるものを採用することができる。このような金属系成分を含有した金属アルコキシドを用いると、磁性素材（磁性部材）の耐腐食性や防錆性、あるいは耐衝撃性や耐摩耗性が一層顕著に向上する。このうち、耐腐食性や防錆性を向上させる観点において、より望ましい成分は、Si、B、Al、Mg、Ti及びZrから選ばれる一種または2種以上である。なかでも、Siは、生成する酸化物の安定性、ゾル状組成物の安定性等を考慮すると、アルコキシド成分として最も優れている。なお、Siを用いたアルコキシドとしては、例えばテトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）等を用いることができる。

【0021】一方、金属アルコキシドのアルコキシド成分としては、例えば、一般式： $-(\text{OC}_n\text{H}_m)_l$ で表される有機アルコキシド成分を用いることができる。この場合、特にカーボンに結合している水素（H）成分に置換して、ハロゲン元素成分、特にフッ素成分が含有されているのがよい。なお、金属に直接フッ素成分が結合しているものを用いることも可能である。このように、金属アルコキシドにフッ素成分が含有されていると、磁性素材（磁性部材）表面に形成される金属酸化物に複合化する組成物にフッ素が含まれることになり、磁性素材（磁性部材）に付与される撥水性が著しく向上する。なお、上記一般式で表される有機アルコキシド成分としては、例えば、 $n=0\sim 8$ 、 $m=1\sim 20$ 、 $l=1\sim 6$ の飽和、不飽和の炭化水素基から構成されるものを採用することができ、鎖状、環状等の形状はいずれでもよい。また、上記一般式に特に限定されるものでもなく、水酸基を用いることも可能で、さらに、金属アルコキシド中に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、アクリル基、フェニル基、イソシアネート基、メタクリル基等の官能基が単独で存在又は複数共存していてもよく、多価アルコールのアルコキシドとしてもよ

い。すなわち、アルコキシドの炭素鎖に結合される原子及び原子団は、水素に限らず、ハロゲン元素、及び上記のような種々の官能基等が含まれていてもよい。

【0022】上記のような金属アルコキシドを少なくとも1種類以上含んだ分散液とするために、有機溶媒としてはアルコール系、エーテル系、エステル系、フェノール系等を用いることが可能で、これらの混合溶媒としてもよい。中でもアルコールは比較的低沸点であるため、乾燥工程が短時間でできる利点を備えている。このようなアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を用いることができる。

【0023】なお、ゾル状組成物液を作る場合は、溶媒の配合量を25～98重量%、アルコキシドの配合量を2～40重量%程度にするのが好ましい。溶媒の配合量が25重量%未満の場合は、アルコキシドが均一に分散及び／又は溶解されにくくなることがあるため、アルコキシドの加水分解反応が起こりにくくなる場合があり、ゲル状組成物が不安定となる場合がある。また、溶媒の配合量が98重量%を超えると、溶媒を蒸発させる乾燥工程に長時間を要する場合がある。一方、アルコキシドの配合量が2重量%未満の場合、例えば耐腐食性付与効果が低下する場合があり、また、アルコキシドの有機成分によるボンド磁石等の樹脂成分へのなじみ性も低下する場合がある。また、アルコキシドの配合量が40重量%を超えると、アルコキシドの溶媒への分散性及び／又は溶解性が低下し、ゲル状組成物が不安定となる場合がある。

【0024】さらに、金属アルコキシド含有溶液には、フッ素を含有する撥水材料を少なくとも含ませることも可能である（該撥水材料は当然にコーティング被膜中に取り込まれる）。このようにフッ素を含有する撥水材料を含ませた磁性素材用処理剤を磁性素材に処理すると、該磁性素材の表面エネルギーを著しく低下させ、高い撥水性を付与することが可能である。したがって、磁性素材に対して防塵、防汚性を付与することができ、また、腐食反応の核となり得る結露による水分や汚れの付着を極力低下させることが可能となり、磁性素材の耐腐食性がさらに向上する。なお、フッ素を含有する撥水材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ピッチ（フッ素化グラファイト）等の有機フッ素化合物を用いることができる。

【0025】上記のように撥水性等付与の目的として、フッ素を含有する撥水材料を金属アルコキシド含有溶液に添加したが、それ以外にも、各種熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂（以上、ゴムあるいはエラストマーを含む）を1種又は2種以上添加することもでき、例えば、PVA、スチレン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂の1種又は2種以上から選択される樹脂成分を添加することができる（これら

もコーティング被膜中に取り込まれる）。この場合も、上記撥水材料と同様に、磁性素材に対して高い撥水性を付与することが可能である。なお、これら撥水材料及び／又は樹脂成分は、溶媒に溶かした溶液状態、又はコロイド状態にて金属アルコキシド含有溶液に含有することが可能であるが、なかでも微粉末状のものをコロイド状態で含有するのが簡便である。その場合、微粉末粒径は、サブミクロン以下、例えば0.01～0.8 $\mu$ m程度とするのが、金属アルコキシド含有溶液への微粉末の分散性、及び処理後の被膜内での撥水材料及び／又は樹脂成分の分散性を向上させる上で都合がよい。

【0026】次に、コーティング被膜の膜厚は、50 $\mu$ m以下、好ましくは20 $\mu$ m以下とするのがよい。膜厚が50 $\mu$ mを超えると、磁性相の相対含有量が減少して磁気特性、例えば永久磁石の場合は残留磁束密度（ $B_r$ ）や最大エネルギー積（ $(BH)_{max}$ ）の低下を招いたり、あるいは磁気ギャップの大きさが制限されているなど、寸法上の制約が存在する場合に、これに対応しきれなくなる場合がある。また、コーティング被膜自体の耐衝撃性等が確保できなくなる場合もある。なお、上記膜厚は、さらに好ましくは10 $\mu$ m以下、目的によっては1 $\mu$ m未満のサブミクロンサイズの膜厚とすることもあり得る。このような薄膜を形成するためには、前記のゾルゲル法を採用すれば、均一かつ薄い膜厚の被膜を簡便に形成することが可能である。ただし、耐腐食性向上を主目的とする場合は、少なくとも1 $\mu$ m程度の膜厚は確保されているのがよい。

【0027】また、磁性素材用処理液を構成する金属アルコキシド含有溶液の粘度は、10<sup>3</sup> cps以下とするのがよい。10<sup>3</sup> cpsを超えると、均一なコーティング膜を形成することが困難になる場合がある他、膜厚が厚くなりすぎることもあり、例えば50 $\mu$ m以下の膜厚のコーティング膜を形成するのが困難になる場合がある。したがって、溶媒を適宜選択する必要がある。例えばエタノール、プロパノール、ブタノール等を用いるのがよい。この場合、溶媒としては磁性素材をなるべく錯体化させないものを用いるのがよい。また、金属アルコキシドの溶媒に対する配合量を0.01～1.0mol/l程度にするのがよく、浸漬する場合のゾル液の温度を室温～30℃程度の範囲で適宜設定するのがよい。

【0028】上記ゾルゲル法における加水分解触媒は、酸又はアルカリ系のいずれの触媒を用いることも可能であるが、特にアルカリ系触媒を用いるのが好ましい。また、酸系触媒を使用する場合は、特に塩素成分を可及的に含まないものが好ましく、アルカリ系触媒としてはアンモニア水溶液等を用いることができる。酸系触媒として塩素成分を含むものを用いた場合、コーティング被膜中に含まれる該塩素成分がF<sub>o</sub>を主体とする磁性素材の酸化反応を急激に促進する。すなわち、磁性素材に形成されるコーティング膜中には、塩素成分がなるべく存在



しない、例えば少なくとも0.1wt%以下、好ましくは限りなくゼロに近い含有量にするのがよい。なお、金属アルコキシドの例えば50%以上が加水分解されているのが、上記のような耐腐食性等の性質を向上させる上で好ましい。

【0029】また、安定剤としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルコールアミン等を用いることができる。一方、処理剤を塗布した後の乾燥工程における加熱温度は低温、具体的には40~400℃、好ましくは40~300℃、最も好ましくは100~250℃程度にするのがよい。この場合、コーティング膜中にはアルコキシドに由来する有機成分が残存し易くなり、撥水性を磁性素材に対して一層効果的に付与することが可能となる。

【0030】なお、気孔を有する磁性部材へのコーティングも可能であり、気孔の隙間腐食等に対して耐腐食性、防錆性を効果的に発揮する。この場合、単純なディップコーティング以外に、超音波振動による気孔への処理剤浸透や、減圧含浸などを行うことも有効な手法である。他方、加圧により気孔内に磁性素材用処理剤を圧入する方法も可能であり、一旦減圧含浸処理を行った後、加圧含浸を行うようにしてもよい。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例であるコーティング被膜付きボンド磁石の製造方法について説明する。まず、所定量の合金成分を配合し、次に不活性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気等、所定の雰囲気中でその合金成分を溶解する。配合される合金成分は、それぞれの成分を単独で配合しても、Nd-Fe合金やフェロボロン等の母合金の形で配合してもいずれでもよい。また、溶解は、例えば高周波誘導溶解、アーク溶解等公知の溶解方法を用いることができる。

【0032】次に、図1(a)に示すように、その溶湯を急冷凝固させることにより、薄帯状ないしフレーク状の急冷薄帯が製造される。急冷の雰囲気は例えばアルゴン等の不活性ガス雰囲気が用いられ、急冷の方法としては、単ロール法(図1(a)に示す方法である)を始め、双ロール法、スプラットクエンチ法、遠心急冷法、ガスアトマイズ法等、各種方法が適用できる。これらのうち、特に単ロール法は、溶湯の冷却効率が高く、またロール周速による冷却速度の調整が容易で、均質で高性能の急冷薄帯を大量生産するのに好適である。この場合、ロール周速を5~35m/秒、望ましくは10~30m/秒とすることが、微細で均一な結晶粒を有し、磁気特性に優れた急冷薄帯を得る上で望ましい。

【0033】得られた急冷薄帯は、スタンプミル、フェザーミル、ディスクミル等を用いる公知の粉碎方法により、前述の平均粒子径となるように粉碎され、ボンド磁石用粉末とされる。なお、図1(b)に示すように、粗粉碎した後にさらに微粉碎する二段階(あるいはそれ以

上の多段階)により粉碎を行ってもよい。なお、粉碎後の粉末は、適宜メッシュ等により整粒して粒度調整することが望ましい。

【0034】ここで、上記急冷凝固により得られる急冷薄帯は、その粉碎前又は粉碎後に400~1000℃の温度範囲において熱処理することができる。急冷直後の薄帯は、例えば急冷ロールとの接触部付近等、冷却速度の特に大きくなる部分に非晶質部を生じる場合がある。この非晶質部は軟磁性であり、保磁力、減磁曲線の角型性、エネルギー積の低下等を引き起こす場合がある。そこで、急冷薄帯に対し上記熱処理を行うことにより、急冷直後に生じていた上記非晶質部を結晶化することができ、エネルギー積の低下等を防止することができる。熱処理温度が400℃より低い場合は、上記非晶質部の結晶化が充分進まず、上述の効果が充分得られない。一方、熱処理温度が1000℃を超えると、結晶粒が成長して粗大化し、保磁力ないしエネルギー積が却って低下する。従って、熱処理温度は上述の範囲内で設定され、望ましくは500~800℃、さらに望ましくは600~700℃の範囲内で設定される。

【0035】図2(a)に示すように、以上の方法により得られるボンド磁石用粉末10を樹脂成分11と混合し、加圧成形又は射出成形することによりボンド磁石20が製造される。加圧成形による場合は、上記磁石用粉末10に、エポキシ樹脂等の粉末状の熱硬化性樹脂11を所定量、例えば1~5重量%程度混合し、例えば図2(b)に示すように、ダイ14及びパンチ12、13を有した金型(符号15は、成形体に中空部を形成するためのコアである)によるプレス成形等により、例えば5~10t/cm<sup>2</sup>程度の加圧力で圧縮成形する。成形後、得られた成形体19を所定温度、例えば80~180℃程度に加熱することにより樹脂を硬化させ、ボンド磁石20を得る。なお、樹脂硬化のための加熱は、上記加圧成形中に行ってもよい。この方法によれば、得られるボンド磁石20中の磁石粉末の密度を高くでき、小型モータ用の高性能リング磁石等を製造するのに適している。

【0036】一方、射出成形による場合は、まず、ナイロン樹脂等の熱可塑性樹脂11を磁石用粉末10に対し、圧縮成形の場合よりやや多い量、例えば10~30重量%程度添加し、これを混練して成形用のコンパウンドを作製する。そして、図2(c)に示すように、このコンパウンドを加熱軟化させ、所定の成形機を用いて金型25のキャビティ25aにこれを射出成形することにより、所望の形状のボンド磁石20を得るものである。この方法により得られるボンド磁石20は、磁石粉末密度がやや低いため、性能は圧縮成形によるものに及ばないが、多様で複雑な形状の磁石を容易に製造できる利点があり、モータスピンドル等の付属部品を上記コンパウンドとともに一体成形することもできる。なお、図2

10

20

30

40

50

(d) は、上記のような各成形方法により得られたリング状ボンド磁石20を示す。このリング状磁石20は、例えばラジアル着磁されてモータロータあるいはステータとして利用されるものである。

【0037】なお、上記のような等方性磁石粉末を熱間据え込み加工した後これを粉砕する等の方法により、異方性磁石粉末を得ることもできる。この場合、この異方性磁石粉末を磁界中にて配向成形するようにすれば、異方性磁石を得ることができる。

【0038】図3に示すように、上記のようにして得られたボンド磁石20は、磁性素材用処理剤30を塗布することにより、塗膜30aをその表面に形成することができる。図5は、ゾルゲル法によるコーティング工程の一例を示す流れ図である。まず、有機溶媒としてエタノール（本例では50ml）中に、所定量（例えば0.05mol）の金属アルコキシド（本例ではテトラエチルオルソシリケート（ $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ））を所定量分散混合する。この混合液（金属アルコキシド含有溶液）を攪拌後、適宜安定剤（例えば、トリエタノールアミン）を添加し、さらに加水分解触媒（本例では1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  aq 4ml）を徐々に加え、室温にて所定時間（例えば1時間）攪拌することによりゾル状の処理剤30が得られる。

【0039】処理剤30のボンド磁石20への塗布方法としては、例えば、図3(a)に示すように、ボンド磁石20を処理剤30中に浸漬して引き上げる方法のほか、スプレー噴霧する方法など、各種採用することができる。さらに、多数のボンド磁石20に一度に均一に塗布を行いたい場合には、図3(b)に示すように、壁部が液通に構成されたバレル31中にボンド磁石20を入れ、これをモータ32等により処理液30中にて回転させる方法が便利である。このようにして、図3(c)に示すように、ボンド磁石20の全面に処理剤30の塗膜30aが塗布された処理剤塗布ボンド磁石50（被処理部材）が得られる。

【0040】上記の処理剤塗布ボンド磁石50は、例えば室温にて残留溶媒分をある程度蒸発させた後、図4(a)に示すように、乾燥機F1中で昇温乾燥したり、図4(b)に示すように、熱風HWの吹き付けにより乾燥される。その後、処理剤塗布ボンド磁石50は、図4(c)に示すように加熱室HCで焼成されて、ボンド磁石20の全面にコーティング被膜30bが形成されたコーティング被膜付きボンド磁石60が得られる（図4(d)参照）。

【0041】上記のようにして形成されるコーティング被膜30bは、例えば図6(a)に模式的に示すような構造を有しているものと推測される（本図において分子式は模式的に示したものであって、該分子式が示す特定の構造を限定的に有していることを意味するものではない）。すなわち、金属アルコキシドの金属系成分に由来

する金属酸化物的な無機原子団3（本例の場合、 $\text{SiO}_2$ 、あるいは $\text{ZrO}_2$ ）や、アルコキシド成分に由来する有機原子団2（炭素含有成分： $\text{C}_n\text{H}_m$ 等）が混在したハイブリッドな構造を有しているものと考えられる。また、完全に加水分解されずに金属アルコキシドの状態で残存しているものも含まれていることもありうる。このような被膜をX線光電子分光法（XPS）で分析すれば、金属系成分は、主に正の価数を示す側にケミカルシフトが観察されるカチオン成分として検出され、酸素は逆に負の価数を示す側にケミカルシフトが観察されるアニオン成分として検出される。また、炭素成分は、有機分子的な残留形態に対応して、 $\text{CH}_3-$ あるいは $-\text{CH}_2-$ などの有機結合状態を形成したものであることが、XPS分析により確認できる。さらに、被膜に対してX線ディフラクトメータ法にて分析すれば、ハローパターンが観察され、かつ特定の結晶構造を反映した回折ピークが観察されない、非晶質状の状態になっていることが確認できる。

【0042】上記のようなコーティング被膜30bを形成することにより、無機原子団3はボンド磁石20に対して耐腐食性や防錆性（あるいは耐衝撃性や耐摩耗性）を付与する役割を果たす。また、有機原子団2はボンド磁石20中の樹脂成分との親和性が高く、被膜の密着性を高める役割を果たす。さらに、有機原子団2の構成によっては撥水性、ひいては防塵性や防汚性を付与することもできる。なお、有機成分2をコーティング被膜30b中に残存させるためには、ゾルゲル法によりコーティングする際の加熱処理温度を、例えば150~250℃程度の低温にて行うことが望ましい。該温度範囲は、Nd-Fe-B系磁石の磁気特性の低下を生じにくい、という点でも好都合である。

【0043】次に、コーティング被膜30b中には、樹脂成分を分散・複合化させることも可能である。この場合の処理剤30は、例えば以下のように調製できる。すなわち、有機溶媒としてエタノール（本例では20ml）中に、所定量（例えば0.05mol）の金属アルコキシド（本例ではテトラエチルオルソシリケート（ $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ））を所定量を分散混合する。この混合液（金属アルコキシド含有溶液）を攪拌後、適宜安定剤（例えば、トリエタノールアミン）を添加し、さらに加水分解触媒（本例では1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  aq 4ml）を徐々に加える。続いての所定量の溶媒（本例ではエチルベンゼン30ml）に、所定量の液状（未硬化）樹脂（本例では、粘度1000cpsのシリコーン樹脂1.0g）を配合した液を、上記金属アルコキシド含有溶液に混合した後、室温にて所定時間（例えば1時間）攪拌することによりゾル状の処理剤30が得られる。

【0044】これにより、図6(b)に示すように、樹脂成分5が均一に分散・混入されたコーティング被膜30bが得られる。このような樹脂の添加によって、例え



ばコーティング被膜30bの表面エネルギーを低下させることができ、高い撥水性を付与することが可能である。したがって、被処理金属4に対して防塵性、防汚性を付与することができ、また、腐食反応の核となり得る結露による水分や汚れの付着を極力低下させることが可能となり、結果として、コーティング被膜付きボンド磁石60の耐腐食性、防錆性がさらに向上する。

【0045】以上、本発明の実施例をNd-F e-B系ボンド磁石を例にとって説明したが、本発明の適用対象となる金属部材はこれに限られるものではなく、例えばNd-F e-B系焼結磁石、Sm-F e-N系ボンド磁石等の磁性材料を始めとする金属部材にも同様に適用できる。これにより、金属部材の耐腐食性をさらに向上させることが可能である。

【0046】ここで、再び図4に戻り、図4(a)

(b)の乾燥工程あるいは図4(c)の焼成工程で使用する保持体100について説明する。既述の通り、乾燥工程あるいは焼成工程においては、処理剤塗布ボンド磁石50は、その端面や周縁面等において処理剤30の塗膜30aの厚さが薄くなる傾向があり、乾燥工程あるいは焼成工程においてこれらの部分に他物が接触すると、接触の際の衝撃やこすれによってコーティング被膜付きボンド磁石60のコーティング被膜30bに剥離や亀裂を生じ易い。

【0047】コーティング被膜付きボンド磁石60において、コーティング被膜30bにこのような剥離や亀裂を生じ易い部位は、図7及び図8に示すように処理剤塗布ボンド磁石50の形状によってほぼ定まっている。処理剤塗布ボンド磁石50がリング状(筒状)の処理剤塗布ボンド磁石51の場合に上記剥離や亀裂を生じ易いのは、塗膜30aのうち両側の端面(図7(a)において網目を施した部分;以下同様)であり、乾燥及び/又は焼成工程における非接触面Zは両端面となる。ただし、非接触面Zには外周面及び内周面の縁E1、E2の部分を含んでいる。一方、矩形状(平板状)の処理剤塗布ボンド磁石52の場合に剥離や亀裂を生じ易いのは、板厚方向の幅を有する4つの周端面(図7(b)参照)であり、乾燥及び/又は焼成工程における非接触面Zは4つの周端面となる。ただし、非接触面Zには表面及び裏面の縁E3、E4の部分を含んでいる。

【0048】その他の形状において、コーティング被膜30bに剥離や亀裂を生じ易い部位の例を図8に示す。湾曲した板状の処理剤塗布ボンド磁石53や穴あきの矩形平板状の処理剤塗布ボンド磁石54、55では、板厚方向の幅を有する4つの周端面(図8(a)~(c)参照)が、乾燥及び/又は焼成工程における非接触面Zとなる。また、棒状の処理剤塗布ボンド磁石56では、両側の端面(図8(d)参照)が、乾燥及び/又は焼成工程における非接触面Zとなる。

【0049】したがって、本実施例の乾燥工程あるいは

焼成工程において、完成品となるコーティング被膜付きボンド磁石60のコーティング被膜30bに剥離や亀裂を生じないように、処理剤塗布ボンド磁石50を保持する保持体100が用いられている。以下、本発明方法に用いることのできる保持体の例について説明する。

【0050】まず、リング状の処理剤塗布ボンド磁石51に適した保持体100の具体例を図9~図12に示す。図9に示す第一保持体110(保持体)は、リング状の処理剤塗布ボンド磁石51の孔部51aに挿通可能な軸部材111の外周面に周方向部材112を備えている。そして、この周方向部材112の外周縁が、被保持面Hとしての孔部51aの内周面51bに点状(又はエッジ状)に当接し、これによって第一保持体110が被処理部材としての処理剤塗布ボンド磁石51を保持している。このとき第一保持体110は、処理剤塗布ボンド磁石51の両側の端面(非接触面Z)には接触せず、内周面51bとの接点において、処理剤塗布ボンド磁石51の重力を周方向部材112で支える形態となる。周方向部材112の形状として、おねじ112a、スクリー翼112b、円板翼112c等を用いることができる。第一保持体110は長手方向に連続して、また複数並べて設ければ、同時に多数の処理剤塗布ボンド磁石51を保持できる。処理剤塗布ボンド磁石51の孔径に合わせて軸部材111や周方向部材112の径を調整し、またその厚さに合わせて周方向部材112を大ピッチP1の部分と小ピッチP2の部分とに分けて設けることもできる。なお、軸部材111や周方向部材112の材質は、変形しにくく、錆びにくいステンレス製、セラミック製等が用いられる。

【0051】図10に示す第二保持体120(保持体)において、リング状の処理剤塗布ボンド磁石51の孔部51aに挿通可能な軸部材121の外周に内面保持部122を備えている。内面保持部122は、軸部材121の外側を囲む環状体122aと、環状体122aから周方向にほぼ等間隔で径方向外側に突出する複数(図では3個)の突出部122bと、軸部材121と環状体122aとの間に設けられた弾性体122c(図では3個のばね)とから構成されている。そして、この突出部122bが、孔部51aの内周面51b(被保持面H)に点状(又はエッジ状)に当接し、これによって第二保持体120が処理剤塗布ボンド磁石51を保持している。孔部51aの変化には、弾性体122cの伸縮で対応できる。なお、環状体122aの径が軸方向に対して連続的又は段階的に変化するように設定されているときには、処理剤塗布ボンド磁石51の着脱に便利である。

【0052】図11に示す第三保持体130(保持体)は、リング状の処理剤塗布ボンド磁石51の下方に、処理剤塗布ボンド磁石51の軸線とほぼ平行な軸線を有する2本の軸部材131を配置し、各軸部材131の外周面には周方向部材132を備えている。そして、この周

10

20

30

40

50

方向部材132の外周縁が、処理剤塗布ボンド磁石51の外周面51c（被保持面H）に点状（又はエッジ状）に当接し、これによって第三保持体130が処理剤塗布ボンド磁石51を保持している。なお、図11（c）

（d）に示す第三保持体130'（保持体）は、周方向にほぼ等間隔で配置した3本の軸部材131が、それぞれ単独で又は同時に接近離間可能に設けられている。処理剤塗布ボンド磁石51の保持がより確実になされとともに、乾燥工程から焼成工程への処理剤塗布ボンド磁石51の移動等が3本の軸部材131を同時に接近させた状態で行えるので製造コストの低減に寄与できる。また、図11の周方向部材132は図9の周方向部材112と同様におねじ、スクリー翼、円板翼等で形成することができる。

【0053】図12に示す第四保持体140（保持体）は、リング状の処理剤塗布ボンド磁石51をその外方から保持するタイプのものである。第四保持体140は、処理剤塗布ボンド磁石51の外側を囲む環状部140aと、この環状部140aから周方向にほぼ等間隔で径方向内側に突出する複数（図では3個）の突出部140bを有している。そして、この突出部140bが、外周面51c（被保持面H）に点状（又はエッジ状）に当接し、これによって第四保持体140が処理剤塗布ボンド磁石51を保持している。なお、環状部140aの端面同士を連結部材140c（図では連結軸）等を介して連結することで、複数の処理剤塗布ボンド磁石51を同時に扱うことができる。

【0054】次に、平板状の処理剤塗布ボンド磁石52に適した保持体100の具体例を図13～図16に示す。図13に示す第五保持体150（保持体）には、その少なくとも1面に、所定の方向に連続した山151aと谷151bとが交互に出現する波状部151を形成している。そして、この波状部151の山151aの先端が、被保持面Hとしての処理剤塗布ボンド磁石52の表面又は裏面52aにエッジ状に当接し、これによって第五保持体150が被処理部材としての処理剤塗布ボンド磁石51を保持している。このとき第五保持体150は、処理剤塗布ボンド磁石52の4個の周縁面Zには接触せず、表面又は裏面52aとの接点において、処理剤塗布ボンド磁石52の重力を波状部151で支える形態となる。第五保持体150は長手方向又は幅方向に連続して、また複数並べて設ければ、同時に多数の処理剤塗布ボンド磁石52を保持できる。処理剤塗布ボンド磁石52の大きさに合わせて波状部151を大ピッチP1の部分と小ピッチP2の部分とに分けて設けることができ、山151aの高さも適宜変更できる。なお、第五保持体150の材質は、変形しにくく、錆びにくいステンレス製、セラミック製等が用いられる。

【0055】図14に示す第六保持体160（保持体）には、その少なくとも1面に、表面から突出する突起1

61が所定の間隔で又はランダムな間隔で多数形成されている。そして、この突起161の先端が、処理剤塗布ボンド磁石52の表面又は裏面52a（被保持面H）に点状（又はエッジ状）に当接し、これによって第六保持体160が処理剤塗布ボンド磁石52を保持している。なお、突起161の先端の形状は、図14（c）に示す如く針状161a、曲面状161b、針金折曲げ状161c等を用いることが可能であり、突起161を大ピッチP1の部分と小ピッチP2の部分とに分けて設けることもできる。

【0056】図15に示す第七保持体170（保持体）には、その少なくとも1面に、表面から所定の山形状で突出する突部171が所定の間隔で又はランダムな間隔で多数形成されている。そして、この突部171の先端が、処理剤塗布ボンド磁石52の表面又は裏面52a（被保持面H）にエッジ状に当接し、これによって第七保持体170が処理剤塗布ボンド磁石52を保持している。なお、突部171の形状は、図に示される三角状以外に適宜変更可能であり、突部171を大ピッチP1の部分と小ピッチP2の部分とに分けて設けることもできる。図15（b）に直交する方向において、エッジ長さ（処理剤塗布ボンド磁石52との接触長さ）a、山同士の間隔b、山の高さh等も適宜変更できる。

【0057】図16に示す第八保持体180（保持体）には、その少なくとも1面に、所定形状（図ではほぼ半球状）の窪み181が所定の間隔で又はランダムな間隔で多数形成されている。そして、この窪み181の中に所定形状（図ではほぼ球状）の回転体182が配置されている。そして、この回転体182の外周面が、処理剤塗布ボンド磁石52の表面又は裏面52a（被保持面H）に点状（又はエッジ状）に当接し、これによって第八保持体180が処理剤塗布ボンド磁石52を保持している。なお、窪み181と回転体182の形状は、適宜変更できる。

【0058】なお、湾曲した板状の処理剤塗布ボンド磁石53の場合には、山151aの高さ、突起161の先端高さ、突部171の高さ、回転体182の径等を湾曲に対応させて変化させることにより、平板状の場合と同様に保持することができる。

【0059】さらに、棒状の処理剤塗布ボンド磁石56に適した保持体100の具体例を図17に示す。図17に示す第九保持体190（保持体）は、棒状の処理剤塗布ボンド磁石56よりも大径の螺旋状体191（図ではコイルばね）により形成されている。そして、この螺旋状体191の内縁が、被保持面Hとしての処理剤塗布ボンド磁石56の外周面56aに点状（又はエッジ状）に当接し、これによって第九保持体190が被処理部材としての処理剤塗布ボンド磁石56を保持している。このとき第九保持体190は、処理剤塗布ボンド磁石56の両側の端面（非接触面Z）には接触せず、外周面56a



との接点において、処理剤塗布ボンダ磁石56の重力を螺旋状体191で支える形態となる。螺旋状体191がコイルばねで形成されるときは、処理剤塗布ボンダ磁石56の長さが長いとき(図17(b))と短いとき(図17(a))とでコイルばねを伸縮させていずれにも対応させることができる。なお、螺旋状体191として、筒状部材の内側に設けるめねじ、スクリー翼等を用いることもできる。

【0060】(実施例1) 直径30mm、厚さ1mmの鉄製リング状部材を、金属アルコキシド分散溶液を主成分としたポリスチレン樹脂混合溶液からなる防錆剤に所定時間浸漬して、塗膜厚さ10 $\mu$ mの防錆剤塗布鉄製部材を作成した。この防錆剤塗布鉄製部材を室温で30分間乾燥させ、加水分解反応を促進させた後、図9(a)に示す第一保持体110にて防錆剤塗布鉄製部材を保持しつつ、150 $^{\circ}$ Cで30分間の焼成を行い、コーティング被膜付き鉄製部材(試験品No. 1)を得た。なお、試験品No. 1に対して、第一保持体110の代わりにステンレス製の網上にて防錆剤塗布鉄製部材を保持して焼成を行い、これを比較例のコーティング被膜付き鉄製部材(試験品No. 2)とした。

【0061】(実施例2) 直径30mm、厚さ1mmのNb-Fe-B系リング状ボンダ磁石を、金属アルコキシド分散溶液を主成分としたポリスチレン樹脂混合溶液からなる防錆剤に所定時間浸漬して、塗膜厚さ10 $\mu$ mの防錆剤塗布ボンダ磁石を作成した。この防錆剤塗布ボンダ磁石を室温で30分間乾燥させ、加水分解反応を促進させた後、図9(a)に示す第一保持体110にて防錆剤塗布鉄製部材を保持しつつ、150 $^{\circ}$ Cで30分間の焼成を行い、コーティング被膜付きボンダ磁石(試験品No. 3)を得た。なお、試験品No. 3に対して、第一保持体110の代わりにステンレス製の網上にて防錆剤塗布ボンダ磁石を保持して焼成を行い、これを比較例のコーティング被膜付きボンダ磁石(試験品No. 4)とした。

【0062】(実施例3) 50mm $\times$ 50mm、厚さ1

mmの鉄製板状部材(SS41)を、金属アルコキシド分散溶液を主成分としたポリスチレン樹脂混合溶液からなる防錆剤に所定時間浸漬して、塗膜厚さ10 $\mu$ mの防錆剤塗布鉄製部材を作成した。この防錆剤塗布鉄製部材を室温で30分間乾燥させ、加水分解反応を促進させた後、図13(a)に示す第五保持体150にて防錆剤塗布鉄製部材を保持しつつ、150 $^{\circ}$ Cで30分間の焼成を行い、コーティング被膜付き鉄製部材(試験品No. 5)を得た。なお、試験品No. 5に対して、第五保持体150の代わりにステンレス製の網上にて防錆剤塗布鉄製部材を保持して焼成を行い、これを比較例のコーティング被膜付き鉄製部材(試験品No. 6)とした。

【0063】(実施例4) 50mm $\times$ 50mm、厚さ1mmのNb-Fe-B系板状ボンダ磁石を、金属アルコキシド分散溶液を主成分としたポリスチレン樹脂混合溶液からなる防錆剤に所定時間浸漬して、塗膜厚さ10 $\mu$ mの防錆剤塗布ボンダ磁石を作成した。この防錆剤塗布ボンダ磁石を室温で30分間乾燥させ、加水分解反応を促進させた後、図13(a)に示す第五保持体150にて防錆剤塗布鉄製部材を保持しつつ、150 $^{\circ}$ Cで30分間の焼成を行い、コーティング被膜付きボンダ磁石(試験品No. 7)を得た。なお、試験品No. 7に対して、第五保持体150の代わりにステンレス製の網上にて防錆剤塗布ボンダ磁石を保持して焼成を行い、これを比較例のコーティング被膜付きボンダ磁石(試験品No. 8)とした。

【0064】(試験例) 実施例1~4で作成した各試験品について、恒温恒湿試験を実施して侵食進行度を比較した。恒温恒湿試験は、恒温恒湿槽において、試験品No. 1~8をステンレス製の網上に静置し、80 $^{\circ}$ C $\times$ 95%RHの条件にて200時間保持して行った。その間目視にて錆の発生を観察した。恒温恒湿試験の結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

試験 No.	試験材の性状	防錆コーティング 溶液	乾燥 条件	焼成 条件	焼成用保持体	恒温恒湿試験結果	
						端面（周縁面）での 錆発生状況	評価
1	リング状スチール片 （ $\phi 30\text{mm}$ 厚さ $1\text{mm}$ ）	金属アルコキシド 分散溶液を主成分 とするポリスチレン 混合溶液  （コーティング 厚さ $10\mu\text{m}$ ）	室温  30分	150℃  30分	図9（a）	錆発生無し	○
2*					ステンレス製網	24時間で錆発生	×
3	Nd-Fe-Bリング状 ボンド磁石 （ $\phi 30\text{mm}$ 厚さ $1\text{mm}$ ）				図9（a）	錆発生無し	○
4*					ステンレス製網	3時間で錆発生	×
5	矩形状スチール片 （ $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 厚さ $1\text{mm}$ ）				図13（a）	錆発生無し	○
6*					ステンレス製網	24時間で錆発生	×
7	Nd-Fe-B矩形状 ボンド磁石 （ $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 厚さ $1\text{mm}$ ）				図13（a）	錆発生無し	○
8*					ステンレス製網	3時間で錆発生	×

＊は比較例を示す。

【0066】表1において、ステンレス製の網上にて保持して焼成を行った比較例（試験品No. 2、4、6、8）では、いずれも24時間以内に錆が発生した。一方、本発明に係る保持体で保持して焼成を行った実施例（試験品No. 1、3、5、7）では、いずれも錆が発生しなかった。これによって、保持体を用いた本発明方法によれば錆の発生が十分に抑制されることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ボンド磁石の製造方法の一例を示す工程説明図。

【図2】図1に続く工程説明図。

【図3】得られたボンド磁石に処理剤を塗布して処理剤塗布ボンド磁石を製造する工程及びその変形例と、処理剤塗布ボンド磁石の断面構造を示す模式図。

【図4】得られた処理剤塗布ボンド磁石を乾燥・焼成してコーティング被膜付きボンド磁石を製造する工程及びその変形例と、コーティング被膜付きボンド磁石の断面構造を示す模式図。

【図5】処理剤を永久磁石部材にコーティングする方法を模式的に示した図。

【図6】コーティング被膜の分子レベルの構造を、その変形例とともに模式的に示した図。

【図7】コーティング被膜に剥離や亀裂を生じ易い部位を示した説明図。

【図8】図7と同様の説明図。

【図9】保持体の第一の具体例を示す説明図。

【図10】保持体の第二の具体例を示す説明図。

【図11】保持体の第三の具体例を示す説明図。

【図12】保持体の第四の具体例を示す説明図。

【図13】保持体の第五の具体例を示す説明図。

【図14】保持体の第六の具体例を示す説明図。

【図15】保持体の第七の具体例を示す説明図。

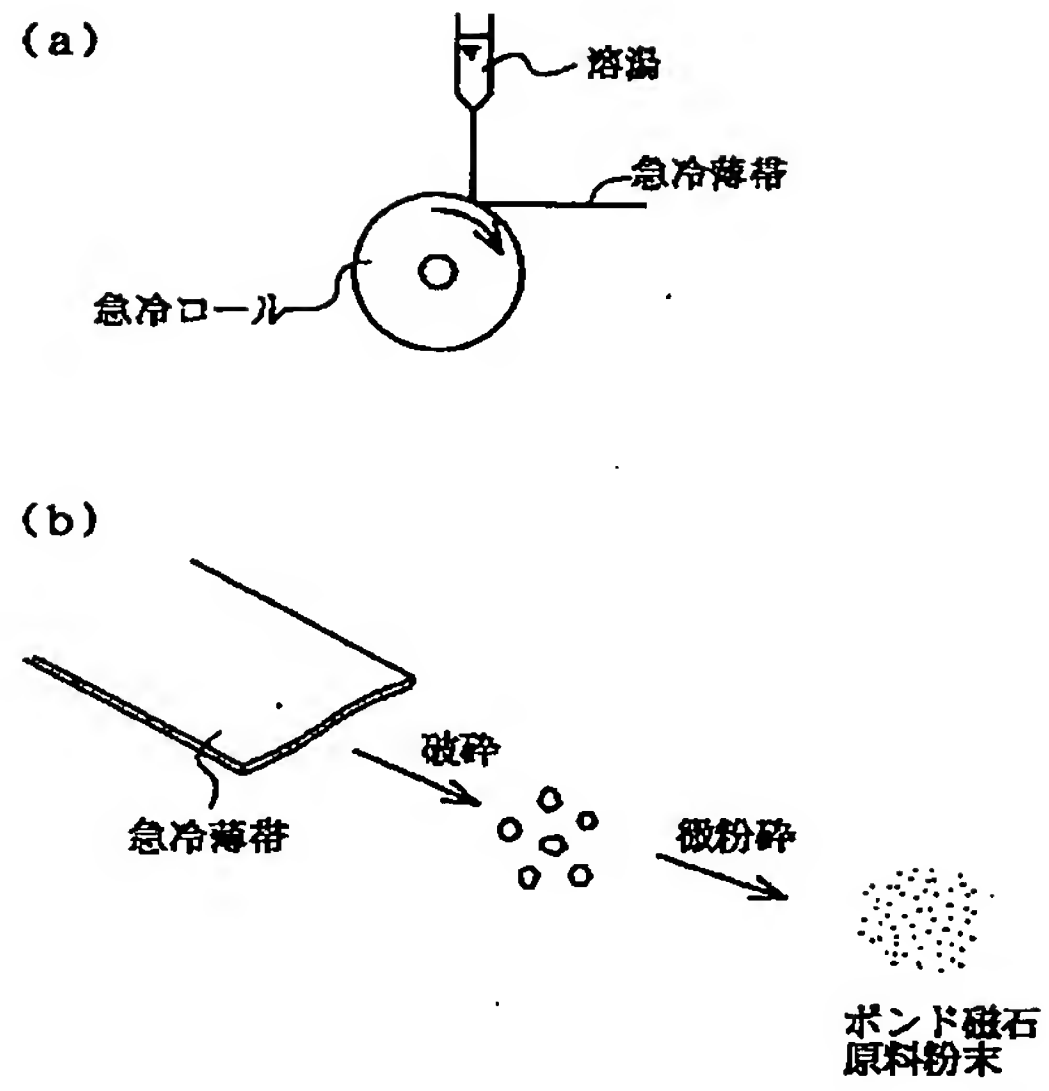
【図16】保持体の第八の具体例を示す説明図。

【図17】保持体の第九の具体例を示す説明図。

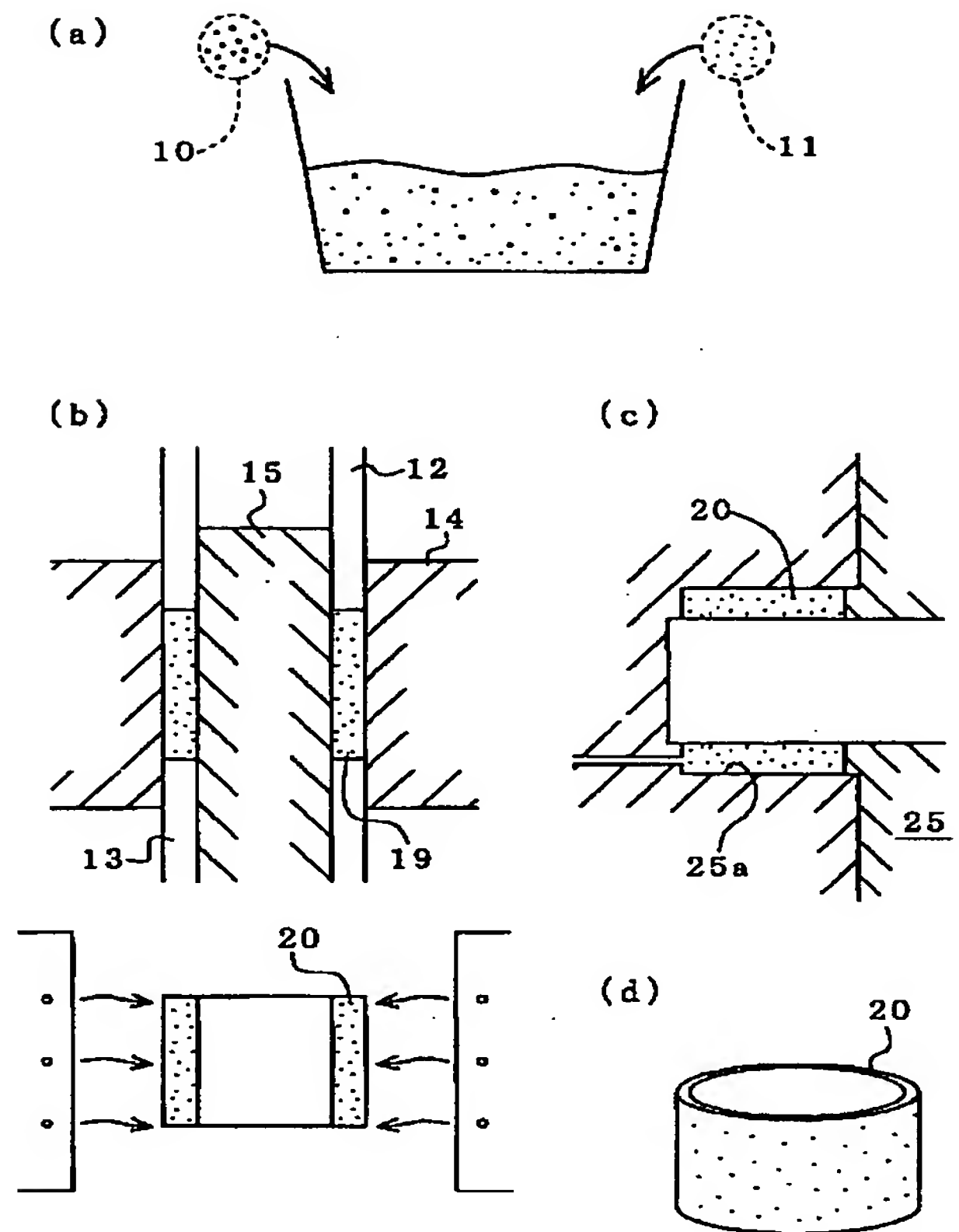
【符号の説明】

- 10   ボンド磁石用粉末
- 20   ボンド磁石（金属部材）
- 30   磁性素材用処理剤（金属用処理剤）
- 30a   塗膜
- 30b   コーティング被膜
- 50   処理剤塗布ボンド磁石（被処理部材）
- 60   コーティング被膜付きボンド磁石（コーティング被膜付き金属部材）
- 100   保持体
- 110   第一保持体（保持体）
- 120   第二保持体（保持体）
- 130、130'   第三保持体（保持体）
- 140   第四保持体（保持体）
- 150   第五保持体（保持体）
- 160   第六保持体（保持体）
- 170   第七保持体（保持体）
- 180   第八保持体（保持体）
- 190   第九保持体（保持体）
- H    被保持面
- Z    非接触面

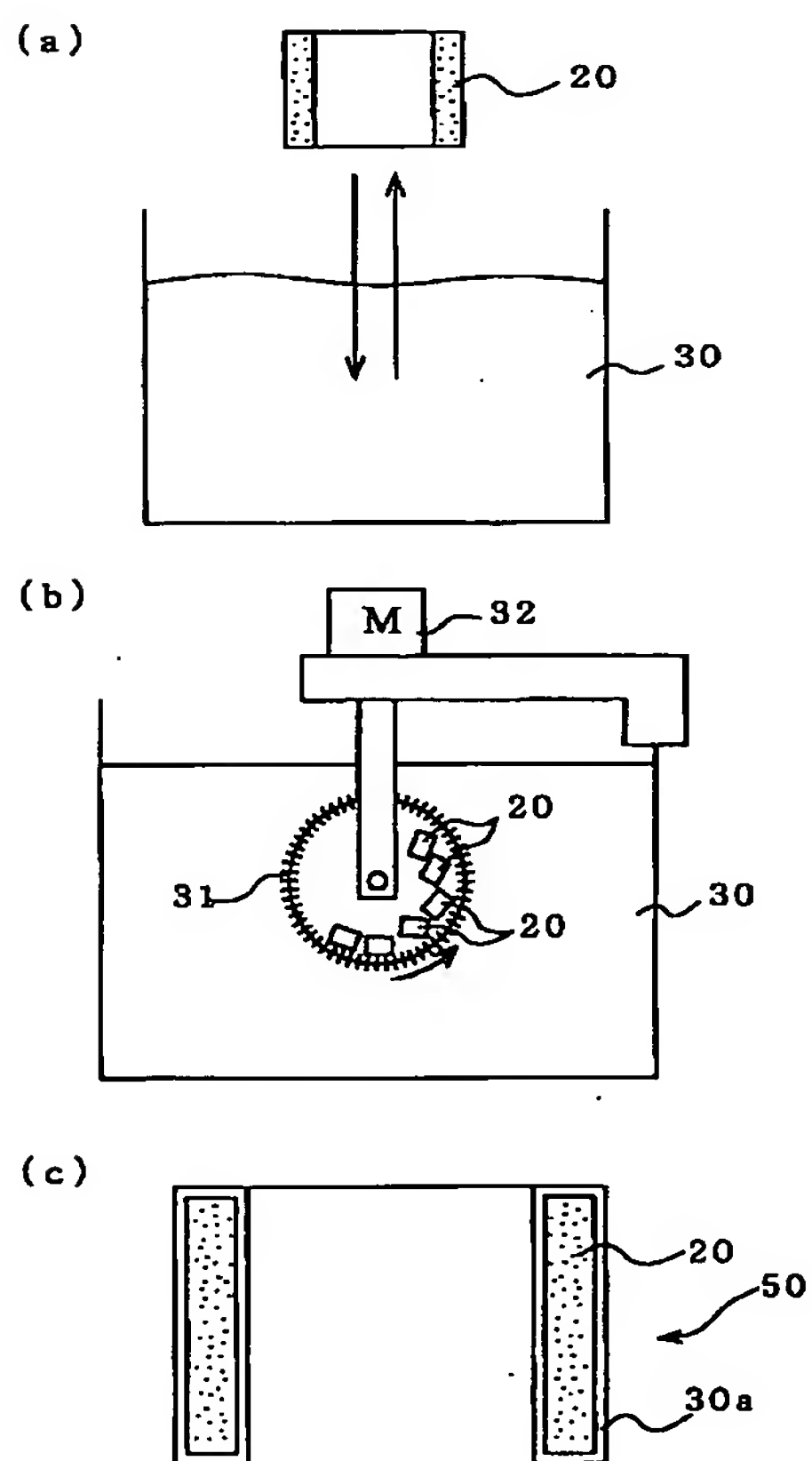
【図1】



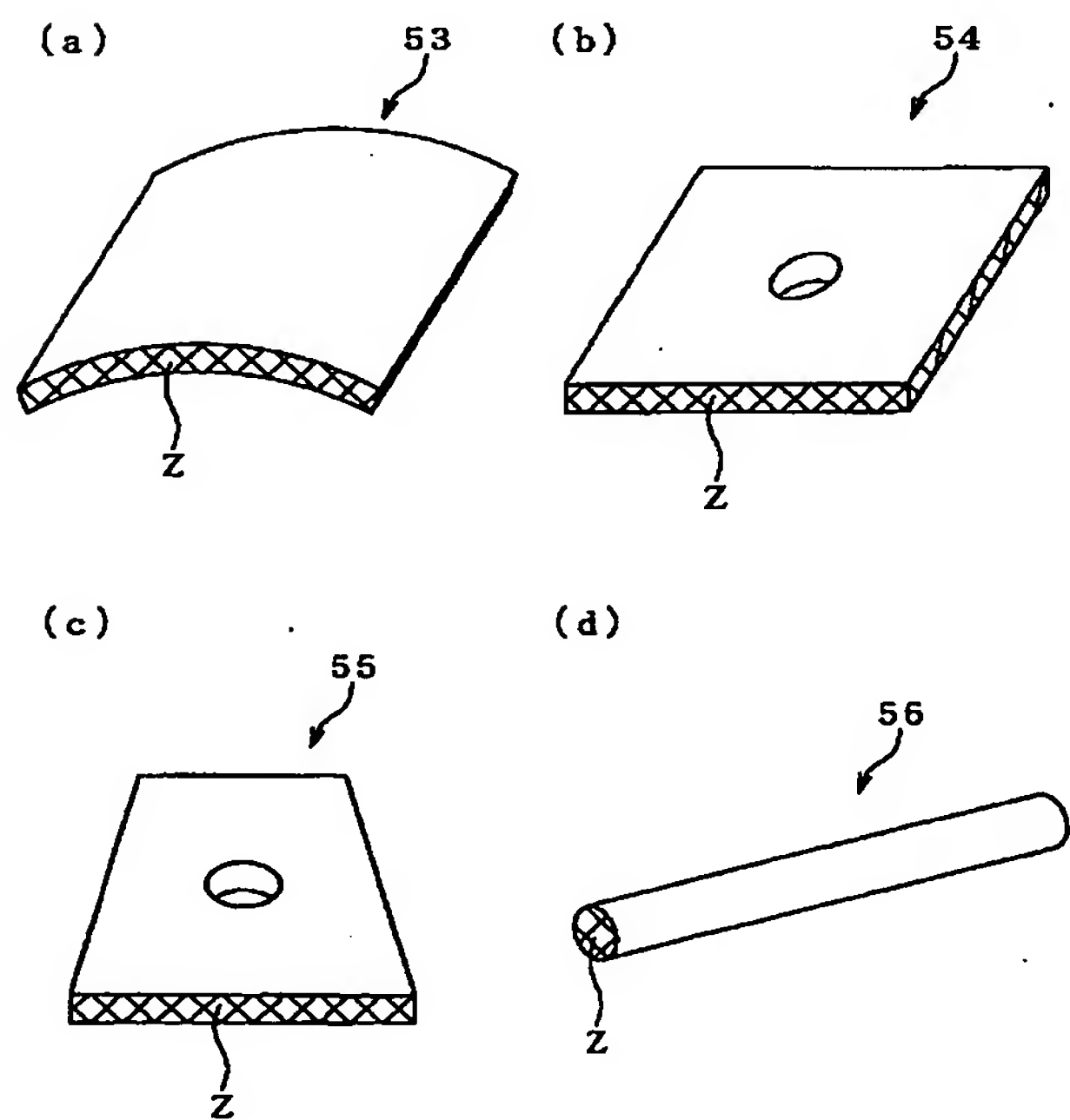
【図2】



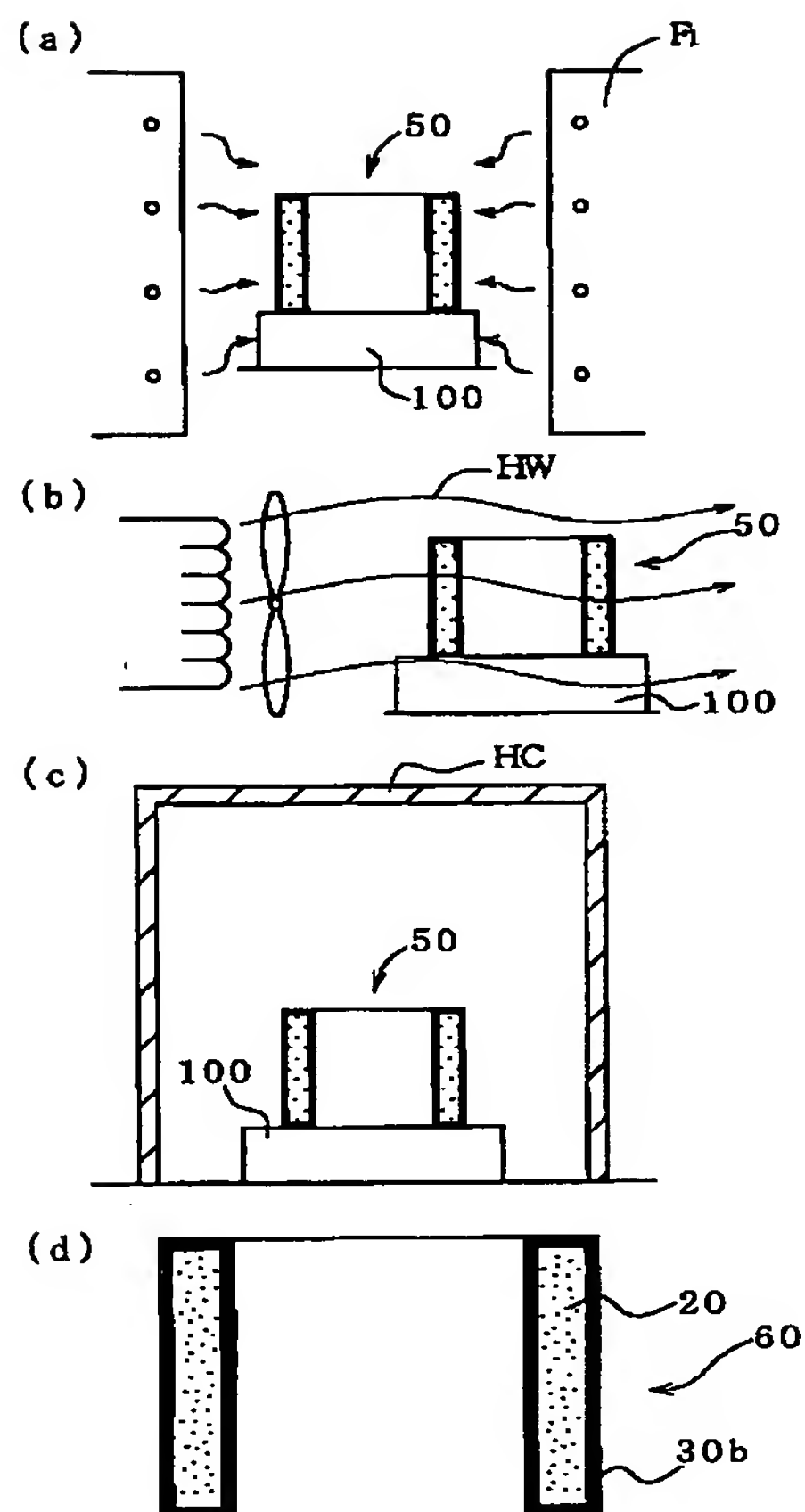
【図3】



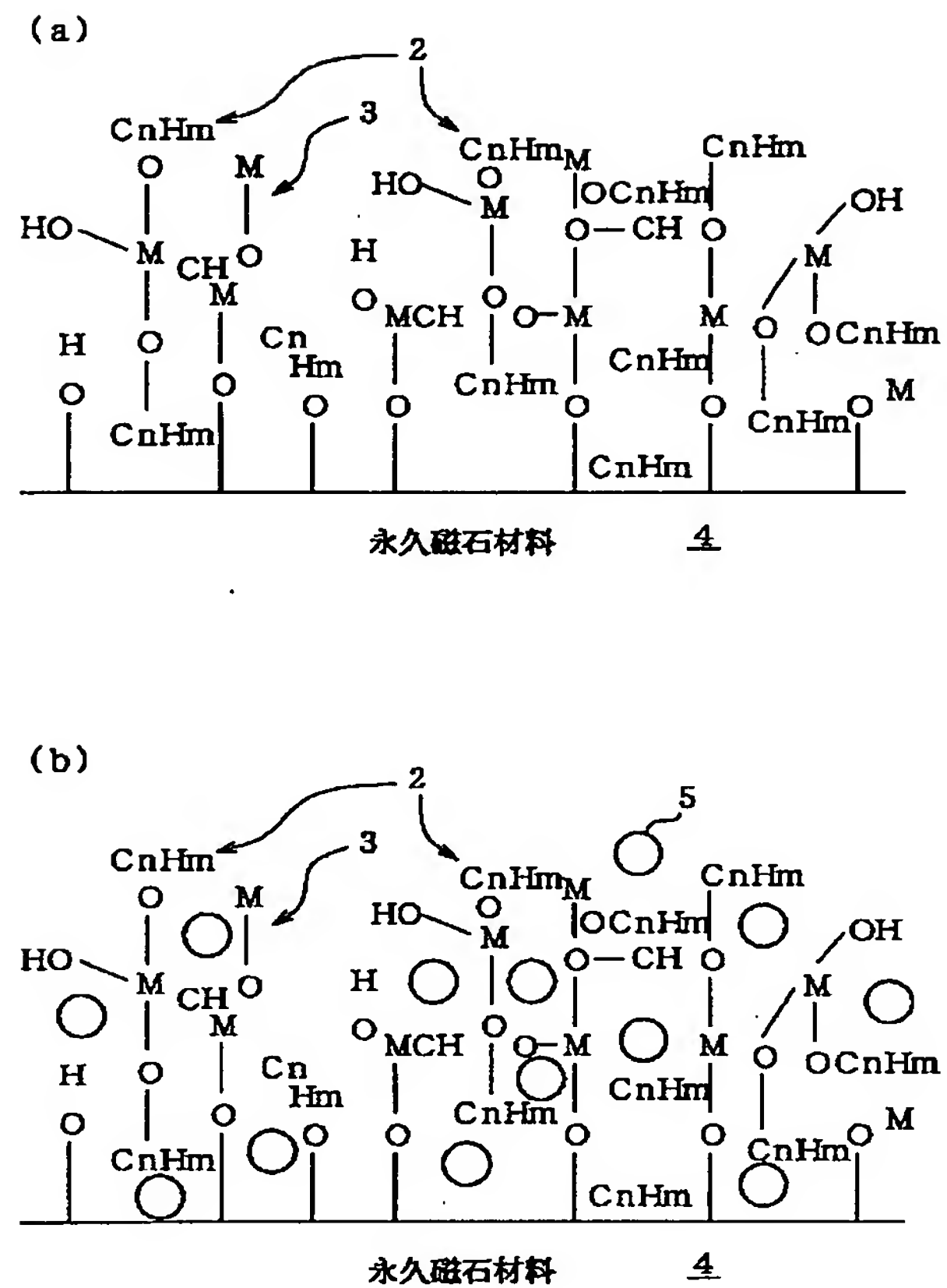
【図8】



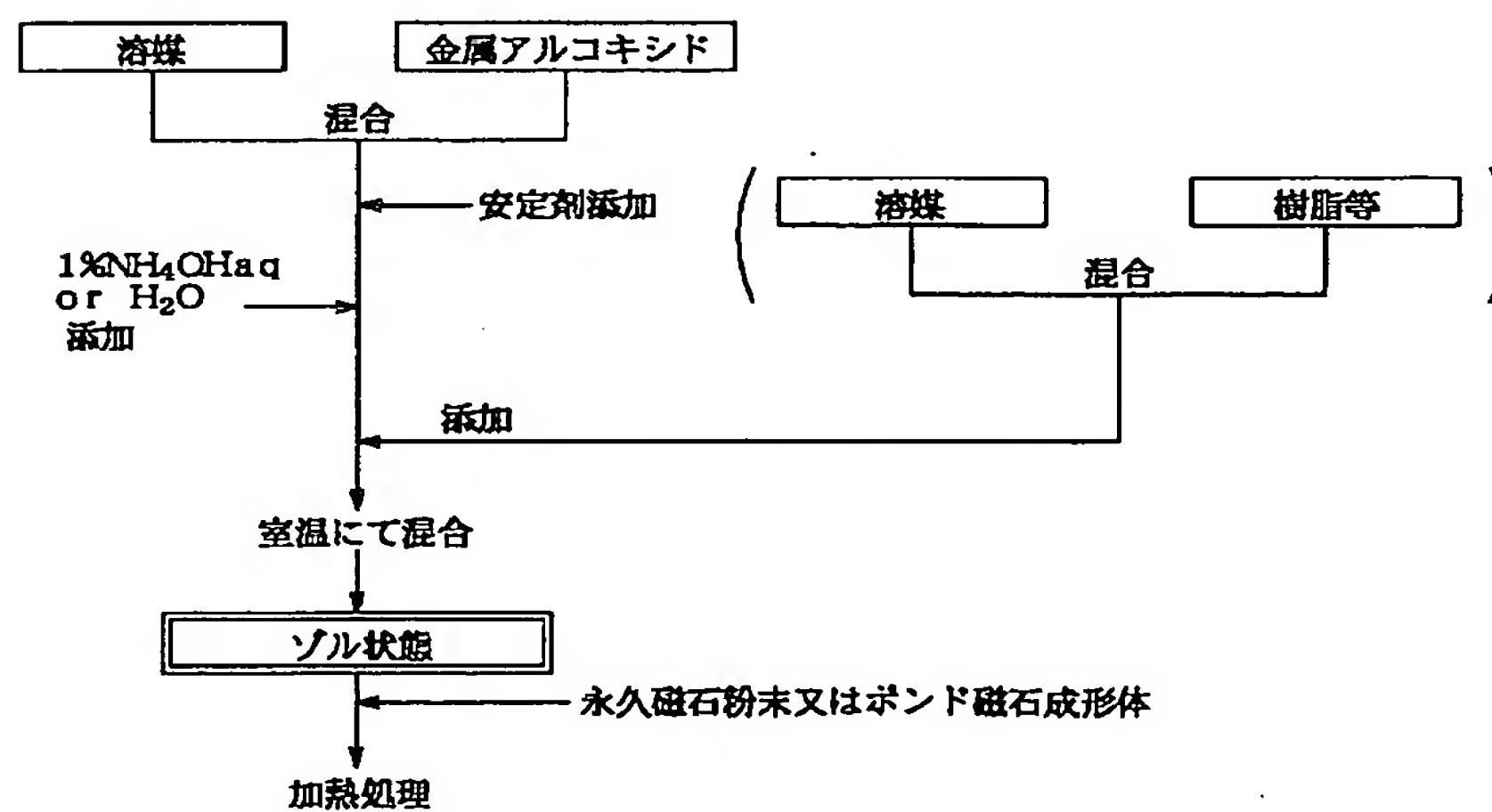
【図4】



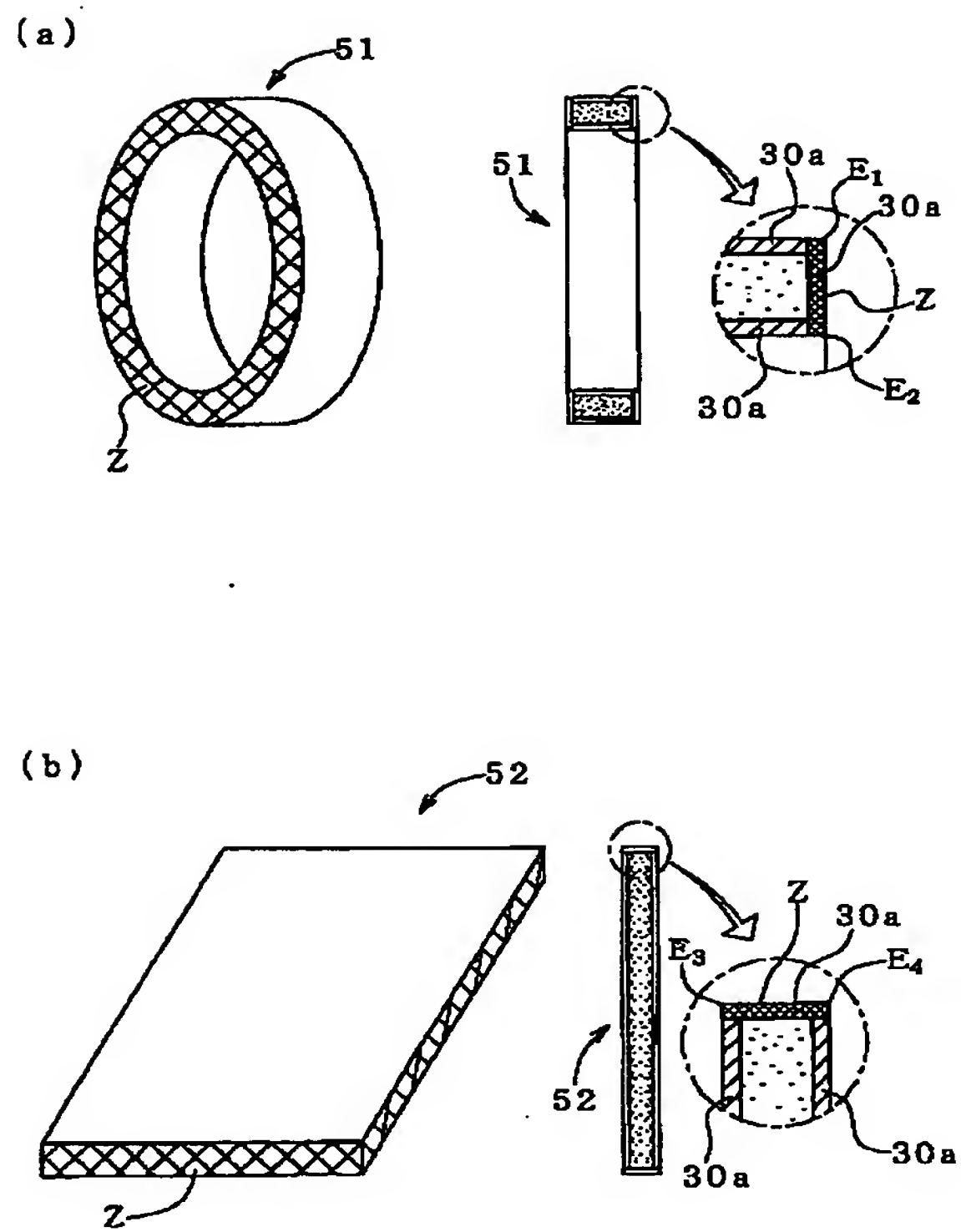
【図6】



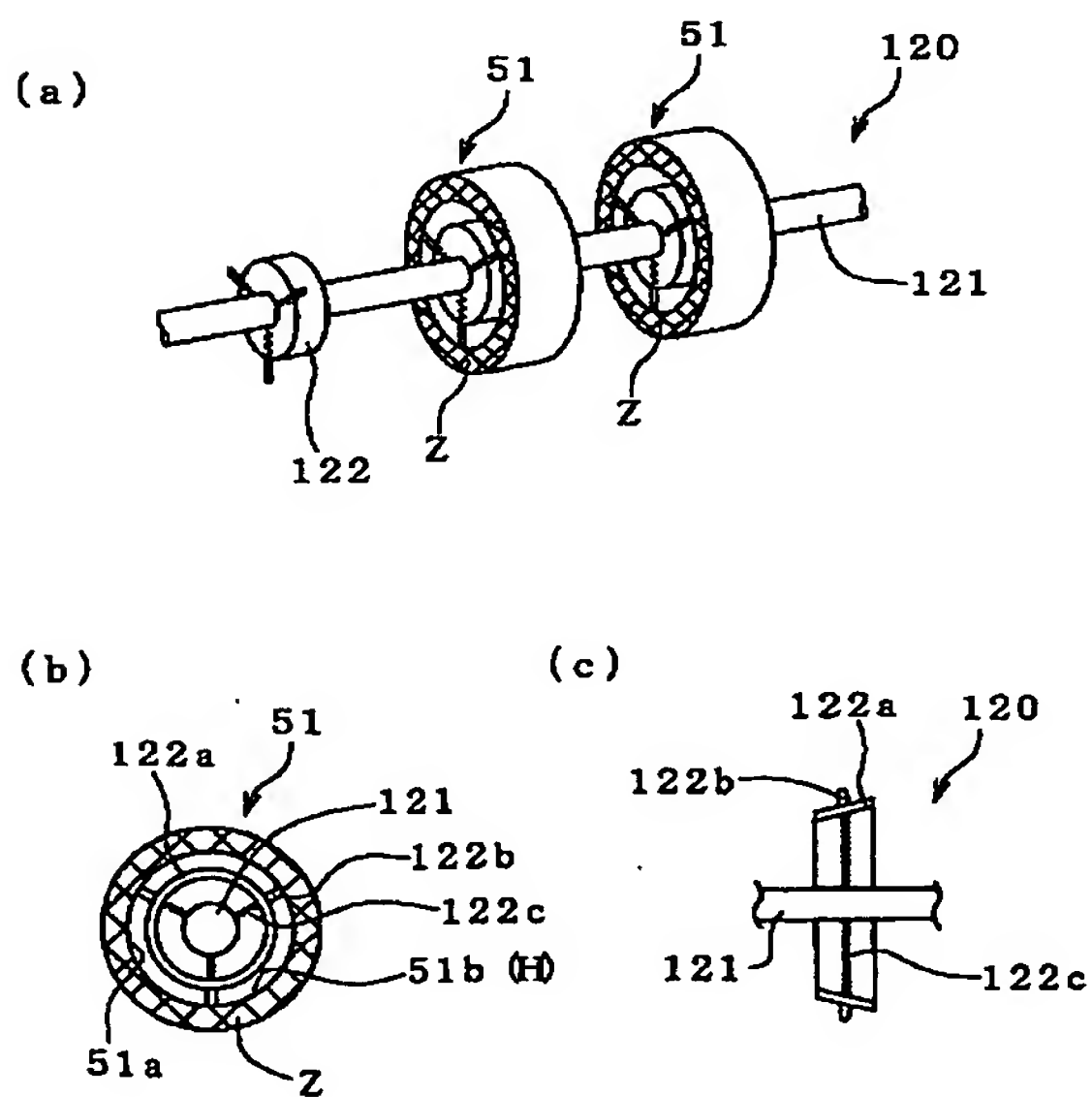
【図5】



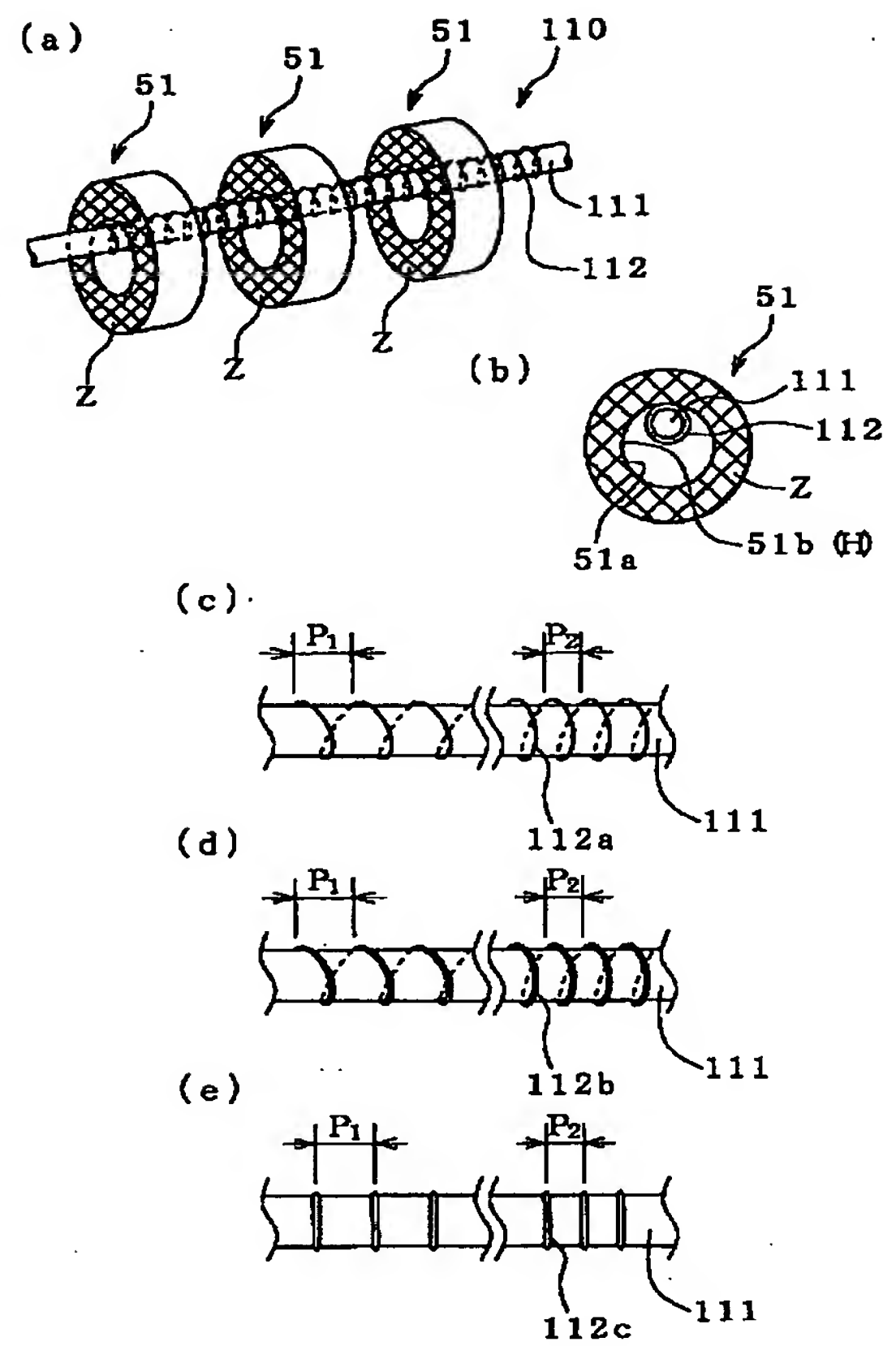
【図7】



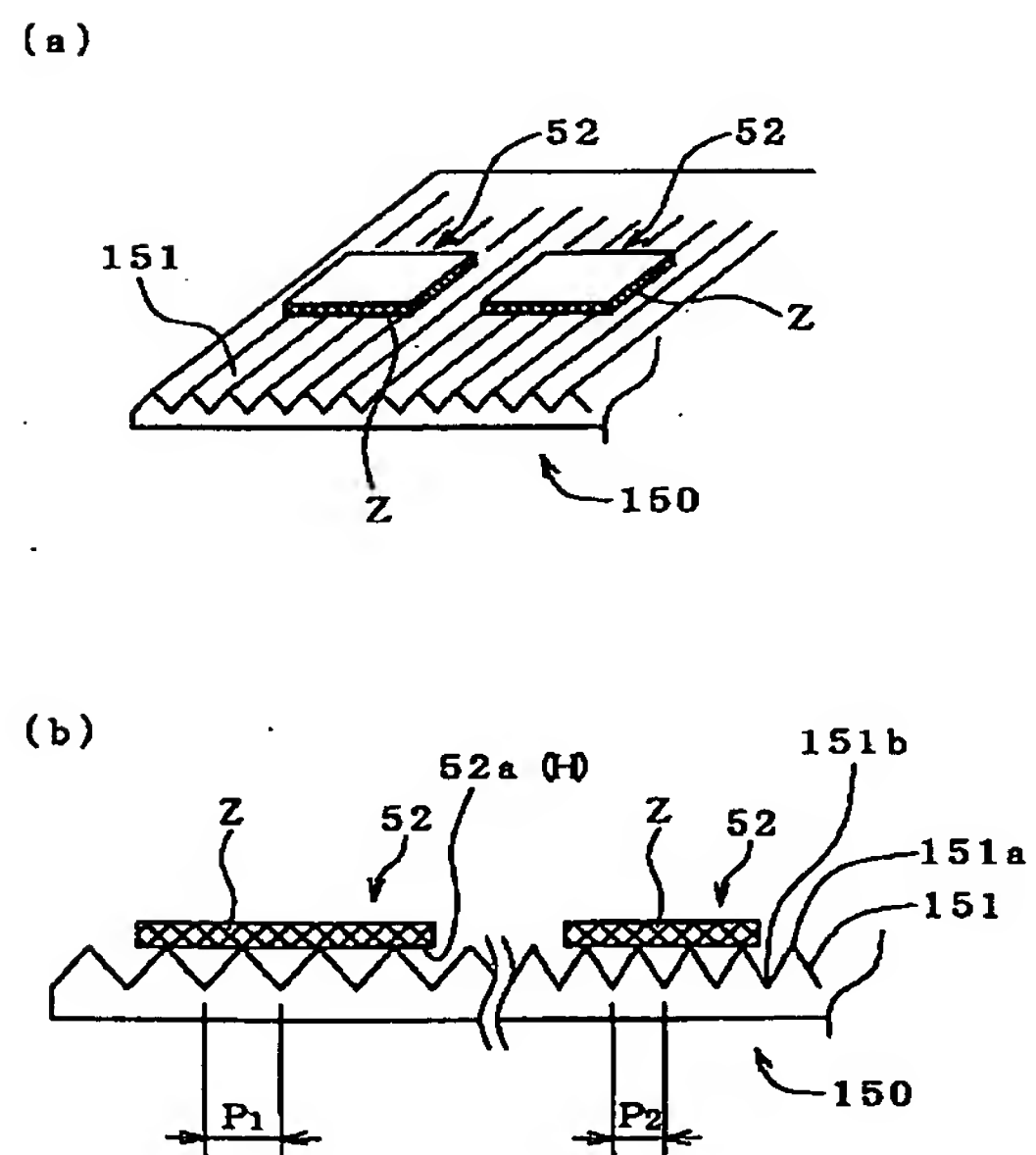
【図10】



【図9】

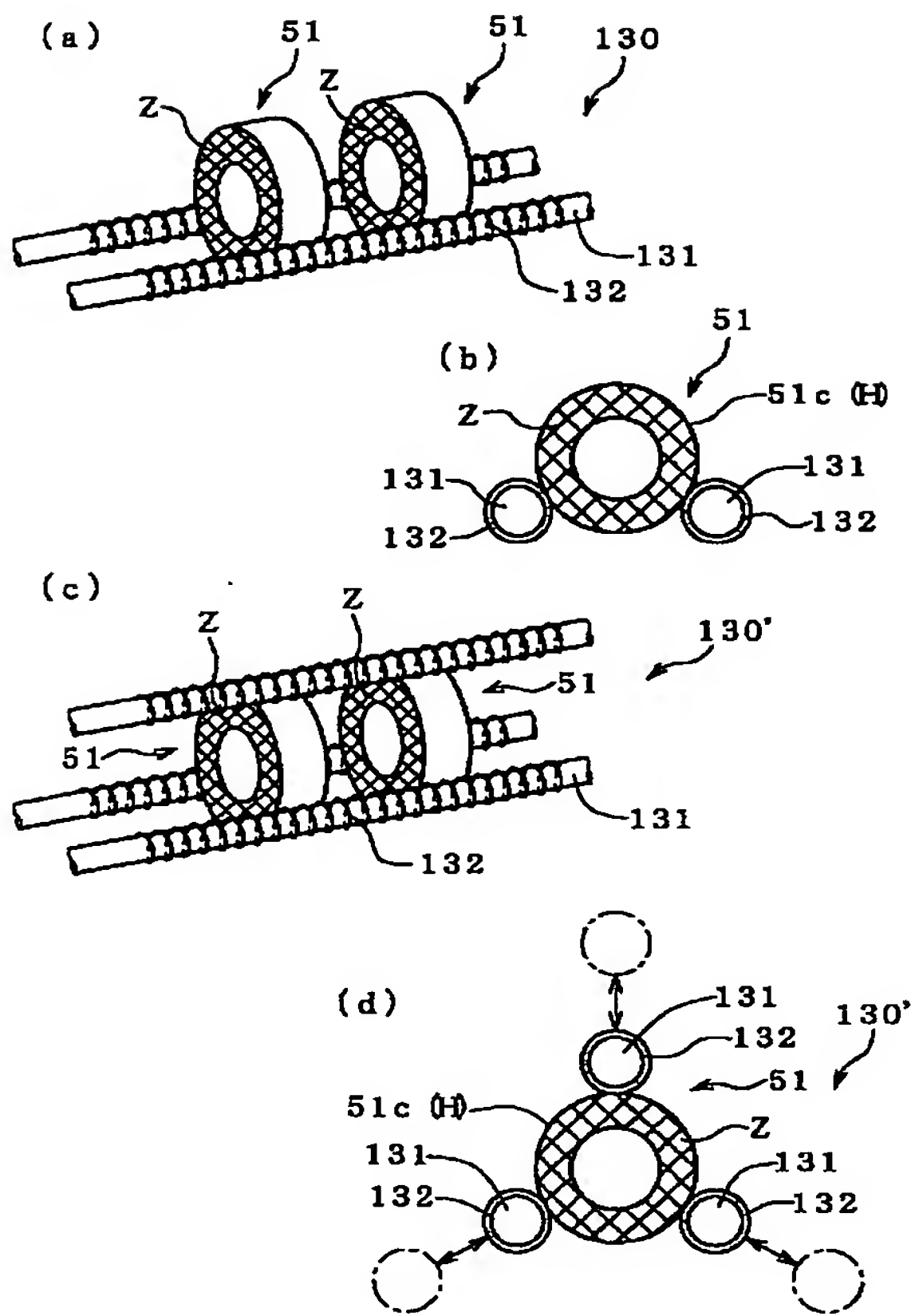


【図13】

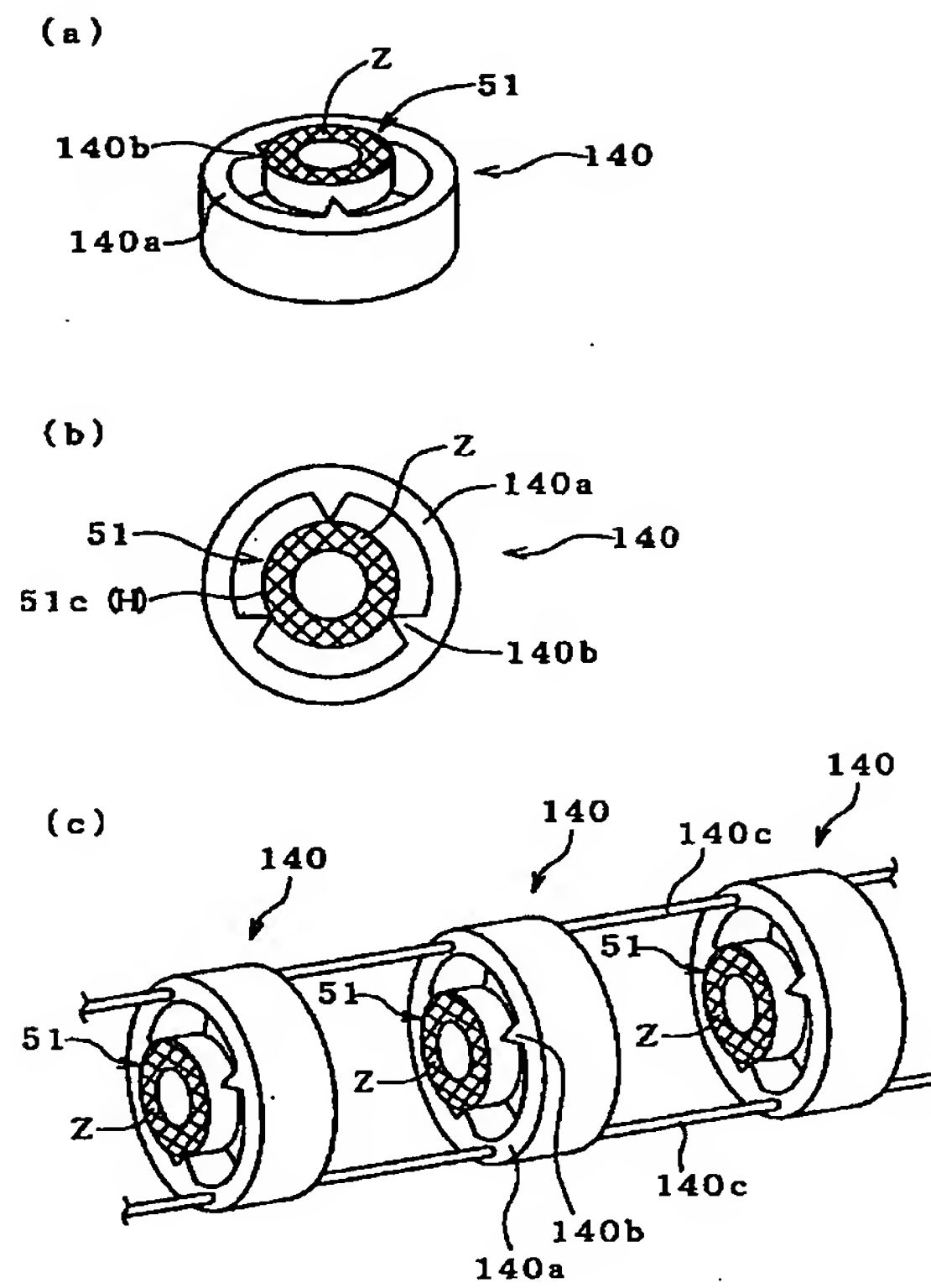




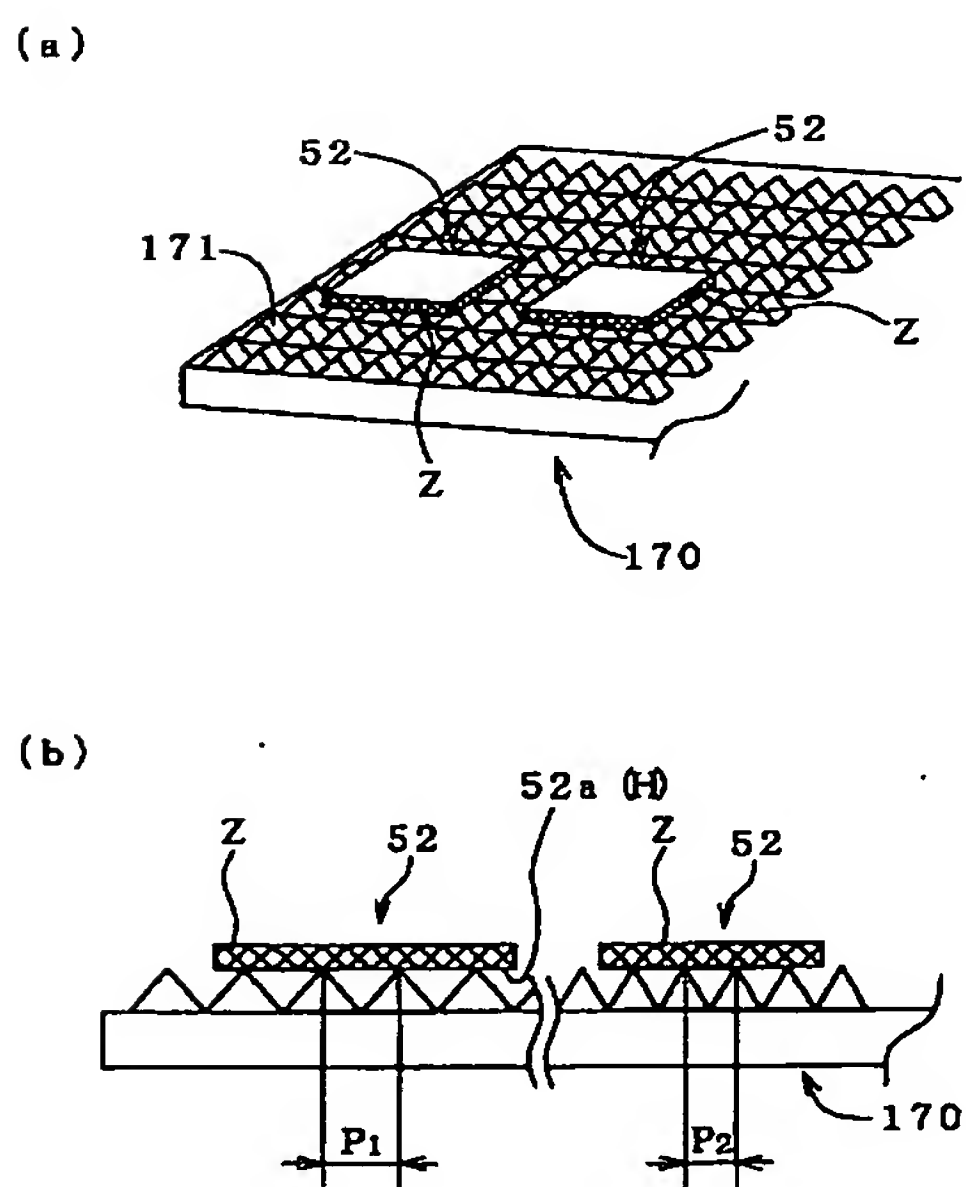
【図11】



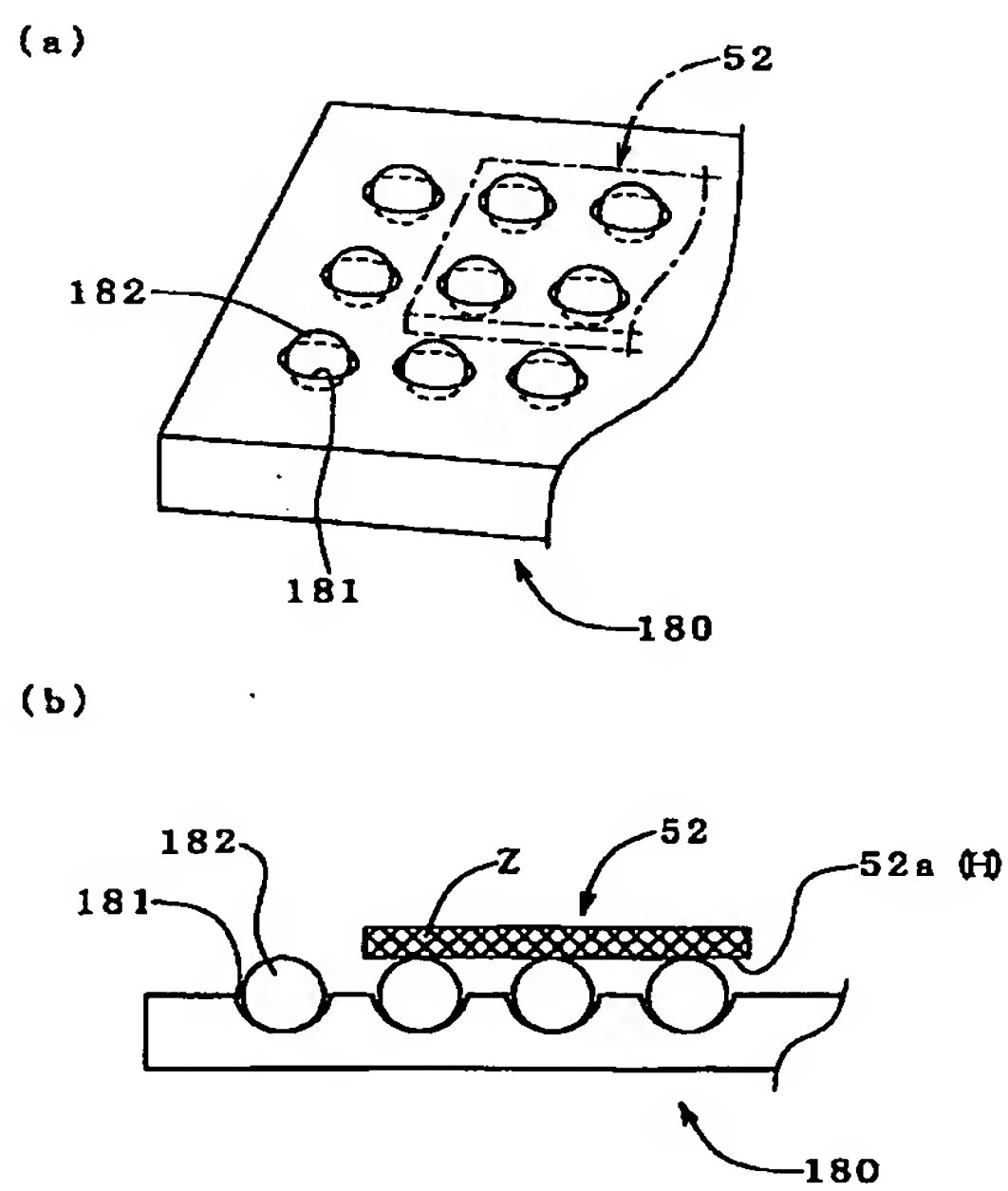
【図12】



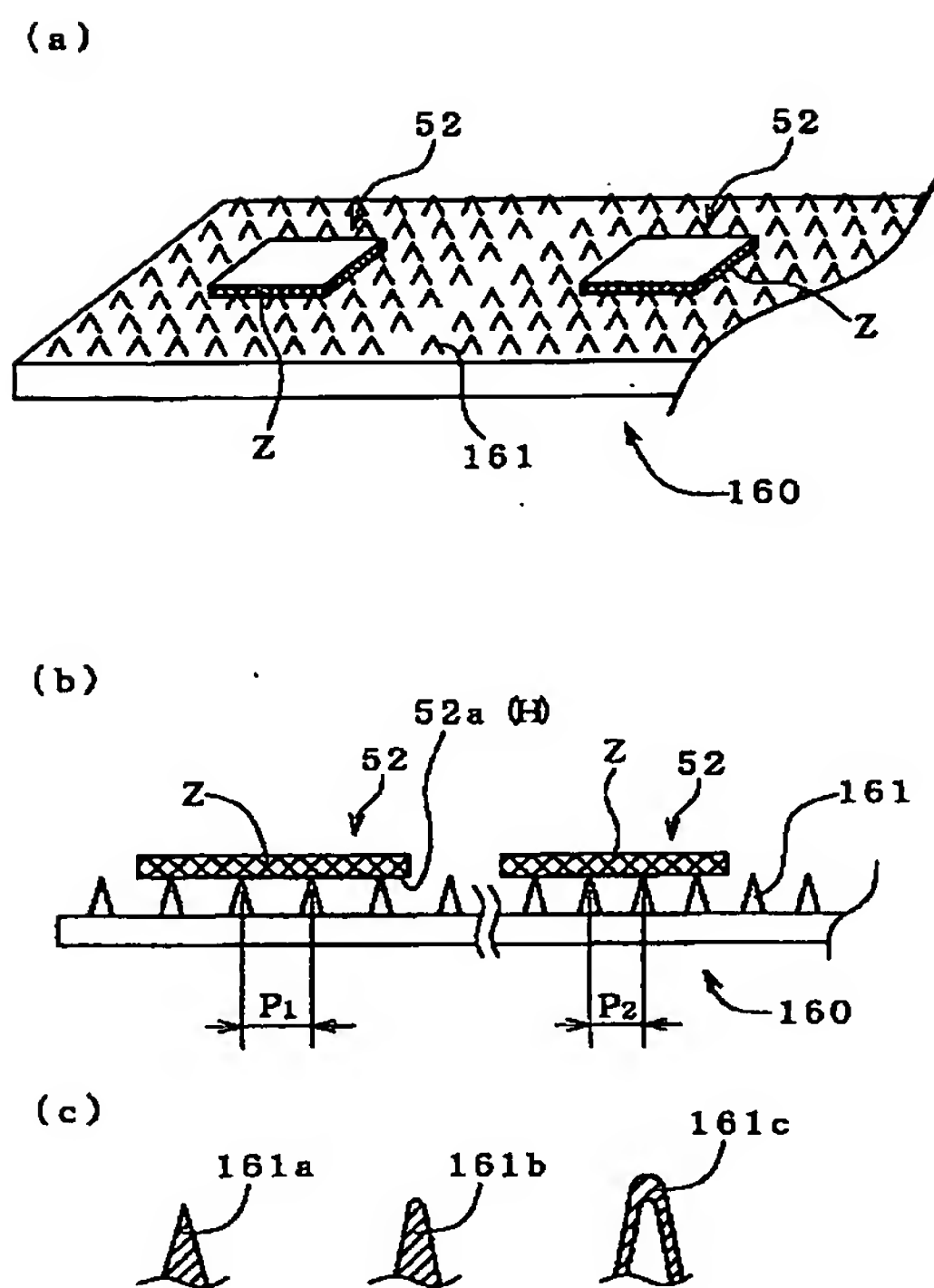
【図15】



【図16】



【図14】



【図17】

